

Universidad de Oviedo

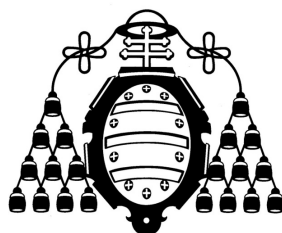
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

**Desprotonación de ligandos
N-heterocíclicos coordinados a
fragmentos organometálicos: nuevos
patrones de reactividad**

Tesis Doctoral

Miguel Ángel Huertos Mansilla

2010



Universidad de Oviedo

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

**Desprotonación de ligandos
N-heterocíclicos coordinados a
fragmentos organometálicos: nuevos
patrones de reactividad**

Memoria presentada para optar al grado
de doctor por la Universidad de Oviedo por

Miguel Ángel Huertos Mansilla



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Vicerrectorado de Ordenación Académica y Nuevas Titulaciones

AUTORIZACIÓN PARA LA PRESENTACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL

Curso: 2010/2011

Datos personales:

Apellidos: HUERTOS MANSILLA
D.N.I. 11443714H

Nombre: MIGUEL ANGEL

Datos Académicos:

Programa de Doctorado cursado: Química organometálica (Mención de Calidad)

Departamento responsable: QUIMICA ORGANICA E INORGANICA

Departamento en el que presenta la tesis doctoral: QUIMICA ORGANICA E INORGANICA

Título definitivo de la Tesis: DESPROTONACION DE LIGANDOS N-HETEROCICLICOS
COORDINADOS A FRAGMENTOS ORGANOMETALICOS:
NUEVOS PATRONES DE REACTIVIDAD

Autorización del director/es de la tesis

D/D*: PEREZ MARTINEZ, JULIO ANTONIO

Departamento: QUIMICA ORGANICA E INORGANICA

D/D*: RIERA MENENDEZ, LUCIA

Universidad: UNIVERSIDAD DE OVIEDO - CSIC

FOR-OFE-VCE-021

Autoriza la presentación de la tesis doctoral en cumplimiento de lo establecido en el Art. 35.1a de la "Modificación del Reglamento del tercer ciclo de estudios universitarios, la obtención y expedición del título de doctor y otros cursos de postgrado", aprobada por el Consejo de Gobierno, en su sesión del día 23 de octubre de 2008 (BOPA del 19 de diciembre de 2008).

Oviedo, 15 de octubre de 2010

Director de la Tesis

Fdo: PEREZ MARTINEZ, JULIO ANTONIO

Director de la Tesis

Fdo: RIERA MENENDEZ, LUCIA

SR. DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA E INORGANICA



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Vicerrectorado de Ordenación Académica y Nuevas Titulaciones

AUTORIZACIÓN PARA PRESENTACIÓN DE TESIS DOCTORAL

Datos del alumno:

Apellidos: HUERTOS MANSILLA

DNI: 11443714H

Curso: 2010/2011

Nombre: MIGUEL ANGEL

Datos Académicos:

Programa de Doctorado cursado: Química organometálica (Mención de Calidad)

Departamento responsable: QUIMICA ORGANICA E INORGANICA

Departamento en que presenta la tesis doctoral: QUIMICA ORGANICA E INORGANICA

Título definitivo de la Tesis: DESPROTONACION DE LIGANDOS N-HETEROCICLICOS
COORDINADOS A FRAGMENTOS ORGANOMETALICOS:
NUEVOS PATRONES DE REACTIVIDAD

Autorización del director/es de la tesis

D/D*: JULIO ANTONIO PEREZ MARTINEZ

Departamento: QUIMICA ORGANICA E INORGANICA

D/D*: LUCIA RIERA MENENDEZ

Universidad: UNIVERSIDAD DE OVIEDO - CSIC

Resolución

El Departamento QUIMICA ORGANICA E INORGANICA en su reunión de fecha 14 de Octubre de 2010, acordó **dar su conformidad para** la presentación de la tesis doctoral a la Comisión de Doctorado, en cumplimiento de lo establecido 35.2 de la "Modificación del Reglamento del tercer ciclo de estudios universitarios, la obtención y expedición del título de doctor y otros cursos de postgrado", aprobada por el Consejo de Gobierno, en su sesión del día 23 de octubre de 2008 (BOPA del 19 de diciembre de 2008).

Asimismo el director/directores de la tesis doctoral, cumplen con el requisito establecido en el artículo 2 de la "Modificación del Reglamento del tercer ciclo de estudios universitarios, la obtención y expedición del título de doctor y otros cursos de postgrado", aprobada por el Consejo de Gobierno, en su sesión del día 23 de octubre de 2008 (BOPA del 19 de diciembre de 2008).

Oviedo, 15 de octubre de 2010

El Director del Departamento

Fdo.: Ricardo Llavona Guerra

SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE OVIEDO

FOR-OFE-VCE-024

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Dr. Julio Pérez por haberme dejado formar parte de su grupo de investigación y por el apoyo recibido durante este tiempo.

A la Dra. Lucía Riera por todo lo que he aprendido trabajando al lado de ella, como jefa, como compañera y sobre todo como amiga.

A los Dres. Ramón López y Jesús Díaz por haber llevado a cabo los cálculos computacionales que se incluyen en esta Memoria. También al Dr. Amador Menéndez-Velázquez que ha realizado los análisis topológicos de la densidad electrónica de varios compuestos.

A mis compañeros de laboratorio, que no han sido pocos durante estos años, y con los que he compartido momentos buenos y no tan buenos. En especial a Marcos Puerto, al que tampoco le queda mucho para ser Doctor.

Al resto de compañeros y profesores del departamento, especialmente a Sara, Abraham y Nico porque no son solo compañeros de Tesis, sino que los conozco desde que empezamos la carrera en el 2000 (10 años nada más) y siempre han estado ahí para ayudarme.

A mis amigos Dani y Pablo, que aunque todavía no sepan muy bien “que hago en la facultad”, me han apoyado en todo desde hace 24 años que los conozco. Al resto de amigos de Avilés y Zamora, que son muchos y muy buenos.

A mis padres por su apoyo y comprensión, a mis hermanas Cristina y Sonia (ah... y a sus respectivos también), al nuevo miembro de la familia mi sobrinilla Laia (que nació durante la escritura de esta Memoria y fue un golpe de ánimo) y al resto de mi familia.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación por la concesión de una beca.

A todos aquellos a los que no he nombrado y han contribuido en la elaboración de esta Memoria.

Gracias

Lista de abreviaturas empleadas	ix
INTRODUCCIÓN	1
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
CAPITULO 1	21
1.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ y estudio de su reactividad frente a bases fuertes	21
<i>1.1.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (1-4)</i>	21
<i>1.1.2 Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (1)</i>	22
<i>1.1.3 Reactividad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (3, 4) frente a bases fuertes. Síntesis de 3a y 4a</i>	26
<i>1.1.4 Reacción de los compuestos 3a y 4a con MeOTf. Síntesis de 3b y 4b respectivamente</i>	32
<i>1.1.5 Mecanismo propuesto para la formación del compuesto 1b</i>	36
<i>1.1.6 Reacción de los compuestos 3a y 4a con HOTf. Síntesis de 3c y 4c respectivamente</i>	38
1.2 Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-RIm})]\text{X}$ y estudio de su reactividad frente a bases fuertes	42
<i>1.2.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-RIm})]\text{X}$ (5, 6)</i>	42
<i>1.2.2 Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (5, 6) frente a bases fuertes. Síntesis de 5a y 6a</i>	44
<i>1.2.3 Reacción de los compuestos 5a y 6a con electrófilos</i>	48
<i>1.2.4 Estudio teórico de las reacciones de desprotonación de los complejos $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]^+$ y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-RIm})]^+$</i>	60
CAPITULO 2	65
2.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]\text{X}$ y estudio de su reactividad frente a bases fuertes	65

2.1.1 Síntesis de los compuestos $[Re(CO)_3(N-RIm)_3]OTf$ (7, 8)	65
2.1.2 Reactividad del compuesto $[Re(CO)_3(N-MesIm)_3]OTf$ (7)	66
2.1.3 Reactividad del compuesto $[Re(CO)_3(N-MeIm)_3]OTf$ (8)	72
2.1.4 Síntesis y reactividad del compuesto $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(N-MesIm)]BAr'_4$ (9)	84
2.1.5 Estudio teórico de las reacciones de desprotonación de los complejos $[Re(CO)_3(N-RIm)_3]^+$	90
2.2 Síntesis de los compuestos $[Re(OTf)(CO)_3(N-RIm)_2]$ y estudio de su reactividad frente a bases fuertes	96
2.2.1 Síntesis y reactividad del compuesto $[Re(OTf)(CO)_3(N-MesIm)_2]$ (10)	97
2.2.2 Síntesis y reactividad del compuesto $[Re(OTf)(CO)_3(N-MeIm)_2]$ (11)	105
2.2.3 Estudio teórico de las reacciones de desprotonación de los complejos $[Re(OTf)(CO)_3(N-RIm)_2]$	108
2.2.4 Reacción del compuesto 11a con HOTf. Síntesis del bis(carbeno) 12	112
CAPITULO 3	117
3 Síntesis de los compuestos $[Re(CO)_3(N-RIm)_2(L)]BAr'_4$ y estudio de su reactividad frente a bases fuertes	117
3.1 Síntesis de los compuestos $[Re(CO)_3(N-RIm)_2(L)]BAr'_4$ (13-16), donde L es un nitrilo o un isonitrilo	118
3.2 Reactividad de los compuestos $[Re(CO)_3(N-RIm)_2(tBuCN)]BAr'_4$ (13, 14)	120
3.3 Reactividad de los compuestos $[Re(CO)_3(N-RIm)_2(tBuNC)]BAr'_4$ (15, 16)	126
3.4 Síntesis de los compuestos $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(L)]BAr'_4$ (17,18), donde L es una fosfina	131
3.5 Reactividad del compuesto $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(PMe_3)]BAr'_4$ (17)	132

3.6	Reactividad del compuesto $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(PPh_3)]BAR'_4$ (18)	135
3.7	Síntesis y reactividad del compuesto $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(PMePh_2)]BAR'_4$ (21)	146
CAPITULO 4		153
4	Síntesis de sales de imidazolio dimetaladas	153
4.1	Síntesis de los compuestos $[Re(bipy)(CO)_3(N-HIm)]OTf$ (24), $[Mo(\eta^3-alilo)(CO)_2(N-HIm)(N-N)]BAR'_4$ (25 , 26)	154
4.2	Desprotonación de los compuestos 24-26 . Síntesis de especies con un ligando imidazolato terminal	158
4.3	Empleo de los compuestos imidazolato como ligandos: síntesis de sales de imidazolio dimetaladas	163
PARTE EXPERIMENTAL		175
ASPECTOS GENERALES		177
Condiciones generales de reacción		177
Técnicas empleadas para la caracterización de compuestos		177
	<i>Espectroscopia de infrarojo (IR)</i>	177
	<i>Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)</i>	177
	<i>Análisis elemental</i>	178
	<i>Difracción de rayos X de monocristal</i>	178
	<i>Cálculos computacionales</i>	178
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPITULO 1		179
	<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(bipy)(N-MeIm)]OTf$ (1)</i>	179
	<i>Reacción de $[Re(CO)_3(bipy)(N-MeIm)]OTf$ (1) con $KN(SiMe_3)_2$, y posterior reacción con $MeOTf$. Síntesis de 1b</i>	180
	<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(phen)(N-MeIm)]OTf$ (2)</i>	180

<i>Reacción de $[Re(CO)_3(phen)(N-MeIm)]OTf$ (2) con $KN(SiMe_3)_2$ y posterior reacción con $MeOTf$. Síntesis de 2b</i>	181
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(bipy)(N-MesIm)]OTf$ (3)</i>	182
<i>Reacción de $[Re(CO)_3(bipy)(N-MesIm)]OTf$ (3) con $KN(SiMe_3)_2$. Síntesis del compuesto 3a</i>	183
<i>Reacción del compuesto 3a con $MeOTf$. Síntesis de 3b</i>	184
<i>Reacción del compuesto 3a con $HOTf$. Síntesis de 3c</i>	184
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(phen)(N-MesIm)]OTf$ (4)</i>	185
<i>Reacción de $[Re(CO)_3(phen)(N-MesIm)]OTf$ (4) con $KN(SiMe_3)_2$. Síntesis del compuesto 4a</i>	186
<i>Reacción de 4a con $MeOTf$. Síntesis de 4b</i>	187
<i>Reacción de 4a con $HOTf$. Síntesis de 4c</i>	188
<i>Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy)(N-MeIm)]OTf$ (5)</i>	190
<i>Reacción de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy)(N-MeIm)]OTf$ (5) con $KN(SiMe_3)_2$. Síntesis del compuesto 5a</i>	191
<i>Reacción de 5a con $MeOTf$. Síntesis de 5b</i>	191
<i>Reacción de 5a con $HOTf$. Síntesis de 5c</i>	192
<i>Reacción de 5a con $EtOTf$. Síntesis de 5d</i>	193
<i>Reacción de 5a con $[AuClPPh_3]$. Síntesis de 5e</i>	194
<i>Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy)(N-MesIm)]OTf$ (6)</i>	195
<i>Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy)(N-MesIm)]Bar'_4$ (6')</i>	196
<i>Reacción de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy)(N-MeIm)]OTf$ (6) con $KN(SiMe_3)_2$. Síntesis del compuesto 6a</i>	197
<i>Reacción de 6a con $MeOTf$. Síntesis de 6b</i>	198
<i>Síntesis de 6b'</i>	199
<i>Reacción de 6a con $HOTf$. Síntesis de 6c</i>	200
<i>Reacción de 6a con $[AuClPPh_3]$. Síntesis de 6e</i>	201

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPITULO 2	202
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(N-MesIm)_3]OTf$ (7)</i>	202
<i>Reacción de $[Re(CO)_3(N-MesIm)_3]OTf$ (7) con $KN(SiMe_3)_2$. Síntesis de 7a</i>	203
<i>Reacción del compuesto 7a con $MeOTf$. Síntesis de 7b</i>	204
<i>Reacción de 7a con $HOTf$. Síntesis del compuesto 7c</i>	205
<i>Reacción de $[Re(CO)_3(N-MeIm)_3]OTf$ (8) con $KN(SiMe_3)_2$. Síntesis de 8a</i>	206
<i>Reacción de 8a con $MeOTf$. Síntesis de 8b</i>	207
<i>Reacción de 8a con $HOTf$. Síntesis de 8c</i>	207
<i>Reacción de 8a con $[AuCl(PPh_3)]$. Síntesis de 8d</i>	208
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(N-MesIm)]Bar'_4$ (9)</i>	209
<i>Reacción de $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(N-MesIm)]Bar'_4$ (9) con $KN(SiMe_3)_2$. Síntesis de 9a</i>	210
<i>Reacción de 9a con $MeOTf$. Síntesis del compuesto 9b</i>	211
<i>Reacción de 9a con $HOTf$. Síntesis del compuesto 9c</i>	212
<i>Síntesis de $[Re(OTf)(CO)_3(N-MesIm)_2]$ (10)</i>	213
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(C-MesIm)_2(N-MesIm)]$ (10a)</i>	214
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(C-MesIm)_2(N-MeIm)]$ (10b)</i>	215
<i>Síntesis de $[Re(OTf)(CO)_3(N-MeIm)_2]$ (11)</i>	215
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(C-MeIm)_2(N-MeIm)]$ (11a)</i>	216
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(C-MeIm)_2(N-MesIm)]$ (11b)</i>	217
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(C-MeIm)_2(DMAP)]$ (11c)</i>	218
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(N-MeIm)(NH-NHC)_2]OTf$ (12)</i>	219

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPITULO 3	220
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(NC^tBu)]BAR'_4$ (13)</i>	220
<i>Reacción de 13 con $KN(SiMe_3)_2$ y posterior reacción con MeOTf. Síntesis de 13b</i>	221
<i>Reacción de 13 con $KN(SiMe_3)_2$ y posterior reacción con HOTf. Síntesis de 13c</i>	222
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(N-MesIm)_2(NC^tBu)]BAR'_4$ (14)</i>	223
<i>Reacción de 14 con $KN(SiMe_3)_2$ y posterior reacción con MeOTf. Síntesis de 14b</i>	224
<i>Reacción de 14 con $KN(SiMe_3)_2$ y posterior reacción con HOTf. Síntesis de 14c</i>	225
<i>Reacción de 14 con $KN(SiMe_3)_2$ y posterior reacción con HOTf. Síntesis de 14c'</i>	226
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(CN^tBu)]BAR'_4$ (15)</i>	226
<i>Reacción de 15 con $KN(SiMe_3)_2$. Síntesis de 15a</i>	227
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(N-MesIm)_2(CN^tBu)]BAR'_4$ (16)</i>	228
<i>Reacción de 16 con $KN(SiMe_3)_2$. Síntesis de 16a</i>	229
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(PMe_3)]BAR'_4$ (17)</i>	230
<i>Reacción de 17 con $KN(SiMe_3)_2$. Síntesis de 17a</i>	231
<i>Reacción de 17a con MeOTf. Síntesis de 17b</i>	232
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(PPh_3)]BAR'_4$ (18)</i>	232
<i>Reacción de 18 con dos equivalentes de $KN(SiMe_3)_2$ y posterior reacción con dos equivalentes de MeOTf. Síntesis de 19.</i>	233
<i>Síntesis del compuesto 20</i>	234
<i>Reacción de 18 con nBuLi. Síntesis de 18c</i>	235
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(PMePh_2)]BAR'_4$ (21)</i>	236

<i>Reacción de 21 con dos equivalentes de $KN(SiMe_3)_2$ y posterior reacción con dos equivalentes de MeOTf. Síntesis de 22</i>	236
<i>Síntesis del compuesto 23</i>	237
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPITULO 4	238
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(bipy)(N-HIm)]OTf$ (24)</i>	238
<i>Síntesis de $[Re(CO)_3(bipy)(Im)]$ (24a)</i>	239
<i>Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(N-HIm)(phen)]BAR'_4$ (25)</i>	239
<i>Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(Im)(phen)]$ (25a)</i>	240
<i>Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2(N-HIm)(phen)]BAR'_4$ (26)</i>	241
<i>Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2(Im)(phen)]$ (26a)</i>	242
<i>Síntesis de $[\{ Re(CO)_3(bipy) \}_2(\mu-Im)]OTf$ (27)</i>	242
<i>Síntesis de $[\{ Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(phen) \}_2(\mu-Im)]OTf$ (28)</i>	243
<i>Síntesis de $[\{ Mo(\eta^3-C_3H_5)(CO)_2(phen) \}(\mu-Im)\{ Re(CO)_3(phen) \}]OTf$ (29)</i>	244
<i>Síntesis de $[\{ Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(phen)(\mu-Im) \}_2\{ SnPh_3 \}]BAR'_4$ (30)</i>	246
CONCLUSIONES	247
BIBLIOGRAFÍA	251
APÉNDICES	263
Apéndice 1 <i>Datos cristalográficos de los compuestos</i>	265
Apéndice 2 <i>Datos del análisis topológico de los compuestos incluidos en el Capítulo 4</i>	297
Apéndice 3 <i>Estructura de rayos X de la sal de imidazolio $[NH-NMesIm]OTf$</i>	307
Apéndice 4 <i>Perfil de reacción correspondiente a la desprotonación del complejo $[Mn(CO)_3(bipy)(N-RIm)]^+$</i>	309
Apéndice 5 <i>Perfil de reacción correspondiente a la desprotonación del complejo $[Re(CO)_3(N-PhIm)_3]^+$</i>	310

Apéndice 6	<i>Publicaciones derivadas de los resultados incluidos en esta Memoria</i>	311
-------------------	--	-----

Lista de abreviaturas empleadas

BAr' ₄	tetraquis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato
bipy	2,2'-bipiridina
ⁿ BuLi	<i>n</i> -butilo
^t Bu	<i>terc</i> -butilo
DMAD	acetilendicarboxilato de dimetilo
DMAP	4-dimetilaminopiridina
Et	Etilo
fc	ferroceno
h	hora
HDN	hidrodesnitrogenación
Im	κ ¹ -imidazolato
IR	infrarrojo
Kcal	kilocaloria
L	ligando neutro
Me	metilo
Mes	mesitilo, 2,4,6-trimetilfenilo
min	minuto
NHC	carbeno N-heterocíclico
N-ArIm	N-arilimidazol
N-HIm	1H-imidazol
N-MeIm	N-metilimidazol
N-MesIm	N-mesitilimidazol
N-PhIm	N-fenilimidazol
N-RIm	N-alquilimidazol
OTf	triflato, trifluorometilsulfonato
Ph	fenilo
phen	1,10-fenantrolina
RMN	resonancia magnética nuclear
THF	tetrahidrofurano
TMS	tetrametilsilano
X	ligando aniónico

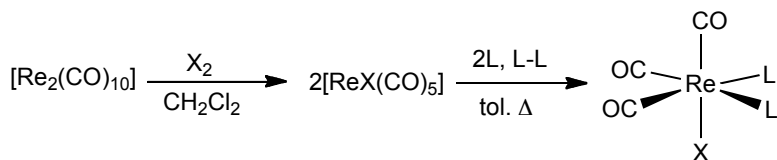
Abreviaturas empleadas para RMN

d	doblete
dd	doblete de dobletes
Hz	hertzio
J	constante de acoplamiento
m	multiplete
ppm	partes por millón
q	cuatriplete
s	singulete
t	triplete
δ	desplazamiento químico

INTRODUCCIÓN

Los compuestos $[\text{ReX}(\text{CO})_3\text{L}_2]$, donde L_2 puede ser un ligando neutro bidentado quelato o bien dos ligandos neutros monodentados, se conocen desde hace mucho tiempo, y presentan, casi sin excepciones, una disposición facial de los ligandos carbonilo.¹ Los derivados en los que L-L es una diimina bidentada (N-N), como la 2,2'-bipiridina (bipy) o la 1,10-fenantrolina (phen), han sido objeto de amplios y numerosos estudios, debido a sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas,² así como a su participación en procesos de activación catalítica de CO_2 .³ Por otra parte, derivados del fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})\}$, dado lo regular de su geometría octaédrica y su elevada estabilidad (siendo, en su mayoría, estables en condiciones atmosféricas, compatibles con medio acuoso y considerablemente inertes frente a la sustitución de ligandos) también han sido ampliamente empleados en Química Supramolecular.⁴

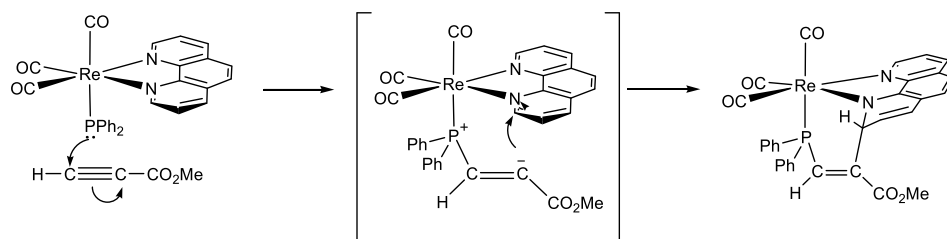
Los compuestos $[\text{ReX}(\text{CO})_3\text{L}_2]$ se sintetizan de manera trivial, siguiendo el esquema de reacciones que se muestra a continuación:



Esquema 1 Síntesis de los compuestos $[\text{ReX}(\text{CO})_3\text{L}_2]$

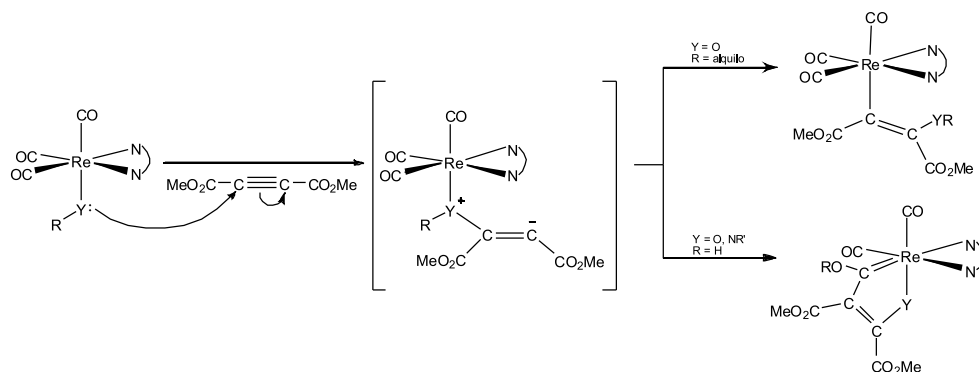
La reactividad de estas especies, en cambio, había sido poco estudiada. Nuestro grupo de investigación ha hecho algunas contribuciones recientes en este área, centradas sobre todo en la sustitución del ligando aniónico X por ligandos neutros (fosfinas, nitrilos, aminas, etc.) o aniónicos (alcóxidos, amiduros, fosfuros, etc.) y la reactividad de estos últimos frente a electrófilos orgánicos insaturados.^{5,6}

En este contexto se encontró el primer ejemplo en el que la reactividad de un compuesto de fórmula $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{N-N})]$ ($\text{N-N} = \text{bipy, phen}$) daba lugar a la activación del ligando bipy o phen coordinado al fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ y, consecuentemente, a su desaromatización.⁶ En este caso, el complejo $[\text{Re}(\text{PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{phen})]$ reacciona con acetilenos activados, generando, presumiblemente, un carbanión muy reactivo, que tras atacar a uno de los carbonos en posición *orto* de la phen, da lugar a su desaromatización. En el Esquema 2 se muestra, a modo de ejemplo, la reacción con propiolato de metilo.



Esquema 2 Reacción del complejo $[\text{Re}(\text{PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{phen})]$ con propiolato de metilo

Cabe mencionar que en las reacciones análogas de los compuestos alcóxido o amiduro $[\text{ReY}(\text{CO})_3(\text{N-N})]$ ($\text{Y} = \text{OR}, \text{NR}_2$) con electrófilos insaturados, como acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD) o propiolato de metilo, no se produce la desaromatización de la diimina, sino que tiene lugar la reacción de inserción del electrófilo en el enlace Re-Y ,^{5e} o la activación de un ligando carbonilo^{5h} (Esquema 3). Este hecho se ha atribuido a la menor nucleofilia de los ligandos alcoxo o amiduro con respecto al fosfuro.



Esquema 3 Reacciones de $[\text{ReY}(\text{CO})_3(\text{N-N})]$ ($\text{Y} = \text{OR}, \text{NR}_2$) con DMAD

Heterociclos aromáticos que contienen átomos de nitrógeno, como bipy, phen o sus derivados, han sido extensamente empleados como ligandos en Química de Coordinación y Organometálica,⁷ y también en catálisis homogénea.⁸ La presencia de los átomos de nitrógeno, con hibridación sp^2 , hace que se trate de compuestos con una gran capacidad dadora, y en presencia de fragmentos metálicos se coordinan, casi sin excepciones,⁹ como ligandos bidentados quelato. Entre las propiedades de estos ligandos destacan lo inertes que son y su elevada robustez.

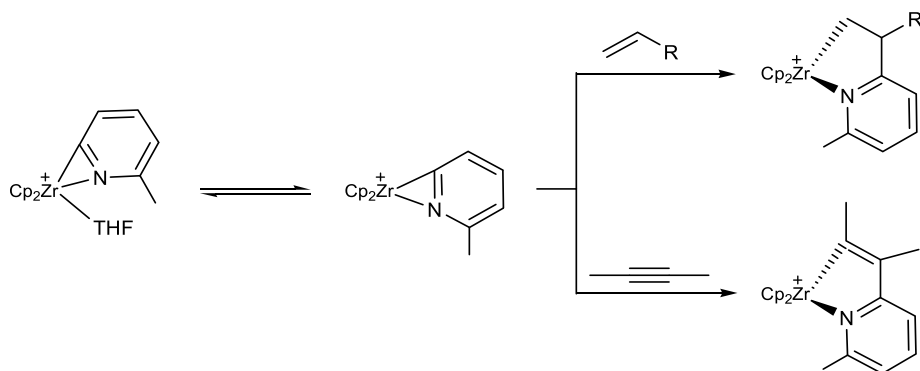
Teniendo en cuenta estos antecedentes, la activación de este tipo de ligandos despierta un considerable interés y, en los pocos ejemplos que se conocen, suelen participar metales de los primeros grupos de transición.

Así por ejemplo, la activación de un enlace C-H de una piridina mediada por un metal de los primeros grupos de transición suele dar lugar a un aducto $\eta^2(N,C)$ -piridilo. En el Esquema 4 se muestra uno de los primeros ejemplos de la formación de un compuesto de esta clase, en el que Jordan y colaboradores, emplean un compuesto de circonio altamente reactivo.¹⁰



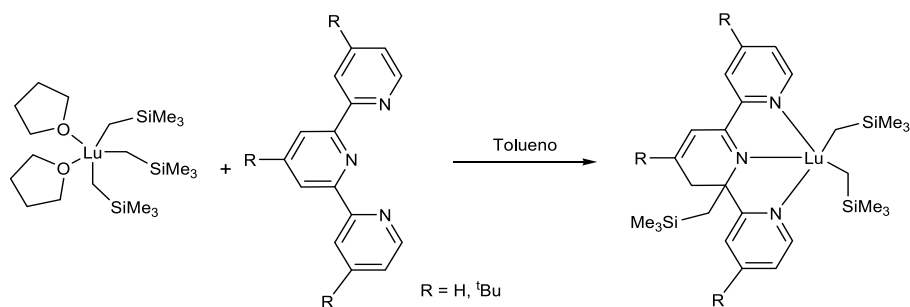
Esquema 4 Reacción de activación de una piridina

La posterior reacción de estos derivados $\eta^2(N,C)$ -piridilo con hidrocarburos insaturados, da lugar a la funcionalización de la piridina mediante reacciones de inserción, produciéndose, por tanto, la formación de nuevos enlaces C-C (Esquema 5).¹¹



Esquema 5 Reacción de funcionalización de una piridina

Otro ejemplo, sustancialmente diferente al que acabamos de comentar, es el publicado por Kiplinger, en el que por primera vez tiene lugar la activación de un ligando terpiridina (terpy) (Esquema 6).¹²



Esquema 6 Activación y desaromatización de una terpy

En este caso, la migración 1,3 de uno de los grupos trimetilsililo, unido inicialmente al átomo metálico, da lugar a la pérdida de aromaticidad de la terpy.

Estos fragmentos metálicos de los primeros grupos de transición en estado de oxidación alto, y por lo tanto muy electrófilos, además de activar enlaces C-H en heterociclos aromáticos, son capaces también de activar enlaces C-N de los mismos. Estas reacciones de activación de enlaces C-N de heterociclos aromáticos, presentan un interés adicional dada su relación con los procesos de hidrodesnitrogenación (HDN).

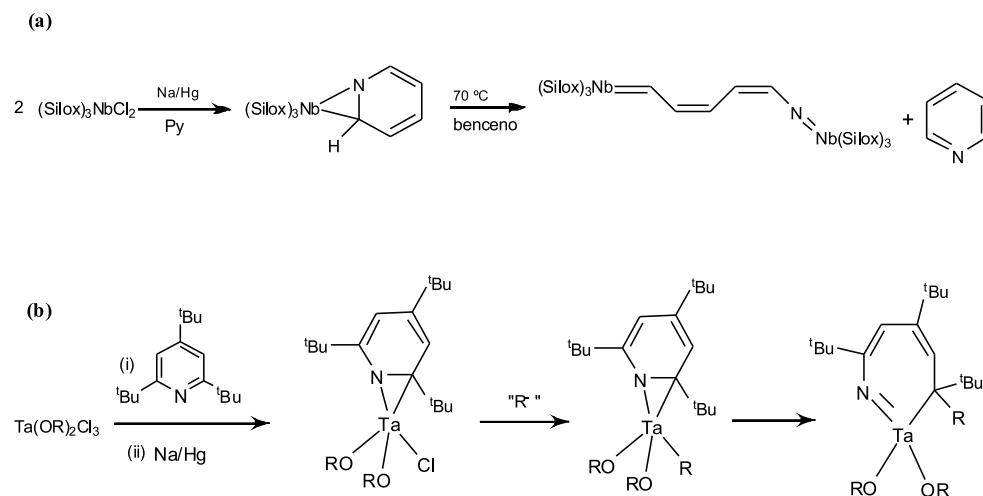
La HDN es uno de los muchos procesos catalíticos de hidrogenación que se realiza en las refinerías modernas. Su principal objetivo es eliminar el nitrógeno de

los combustibles, en forma de NH_3 , para evitar o reducir al máximo las emisiones de óxidos de nitrógeno a la atmósfera, y evitar el envenenamiento de los catalizadores empleados en reacciones posteriores dentro del procesado del petróleo. Para ello los N-heterociclos presentes en fueles y petróleos son catalíticamente convertidos en NH_3 y productos hidrocarbonados que no contienen nitrógeno. En la industria la catálisis es heterogénea y se emplean elevadas presiones y temperaturas, de manera que la naturaleza de los procesos elementales que ocurren sobre la superficie del catalizador aún no está clara. Por tanto, estudiar y comprender el mecanismo por el cual enlaces C-N fuertes de sustratos aromáticos, como la piridina, se pueden romper en condiciones homogéneas constituye una excelente oportunidad para mejorar o sintetizar catalizadores más eficaces para los procesos de HDN.

Dada la fortaleza del enlace C-N de heterociclos aromáticos (133 kcal/mol para la piridina), no es de extrañar que existan muy pocos ejemplos de ruptura de este enlace en condiciones suaves, mediada por un metal de transición.¹³⁻¹⁷

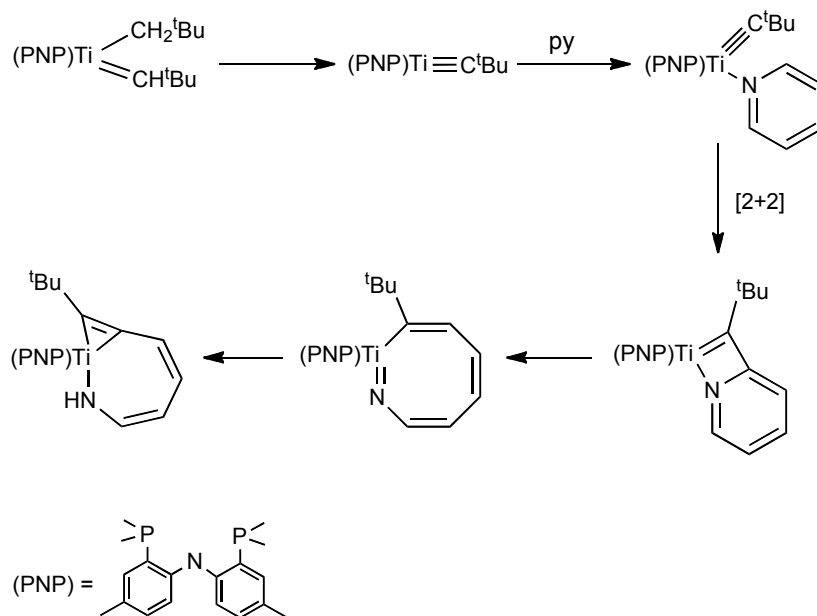
Básicamente los trabajos de Wigley¹³ y Wolczanski¹⁴ constituyen la mayoría de los escasos ejemplos bien determinados en los que, en condiciones suaves y fase homogénea, tiene lugar la ruptura de un enlace C-N de un anillo piridínico.

Un paso común en ambos trabajos es la activación y coordinación $\eta^2(\text{N,C})$ del sustrato piridínico a un centro metálico del grupo 5. La posterior reducción (Esquema 7 (a)) o migración de un grupo alquilo (Esquema 7 (b)) da lugar a la apertura del anillo N-heterocíclico.



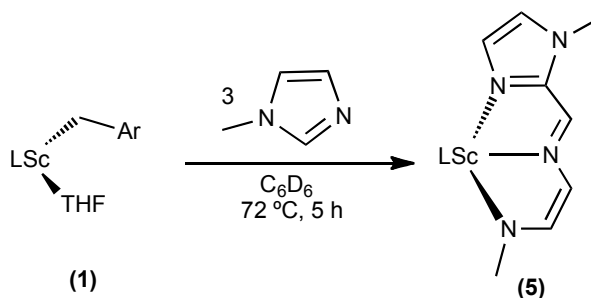
Esquema 7 Ejemplos de apertura de un anillo N-heterocíclico, en los que tiene lugar: (a) una reacción de reducción (b) una migración de un grupo alquilo

En el año 2006 Mindiola y colaboradores encontraron un ejemplo en el que se produce la activación y ruptura de un enlace C-N de una piridina, en un medio no reductor y a temperatura ambiente.¹⁵ Estos autores, basándose en los resultados experimentales y en cálculos teóricos, proponen que la apertura de la piridina es promovida por un intermedio alquilideno de titanio, altamente reactivo. En el proceso se ve involucrada una cicloadición [2 + 2] de un enlace C=N aromático y del enlace Ti≡C del alquilideno metálico (Esquema 8).



Esquema 8 Reactividad de los compuestos de titanio estudiada por Mindiola

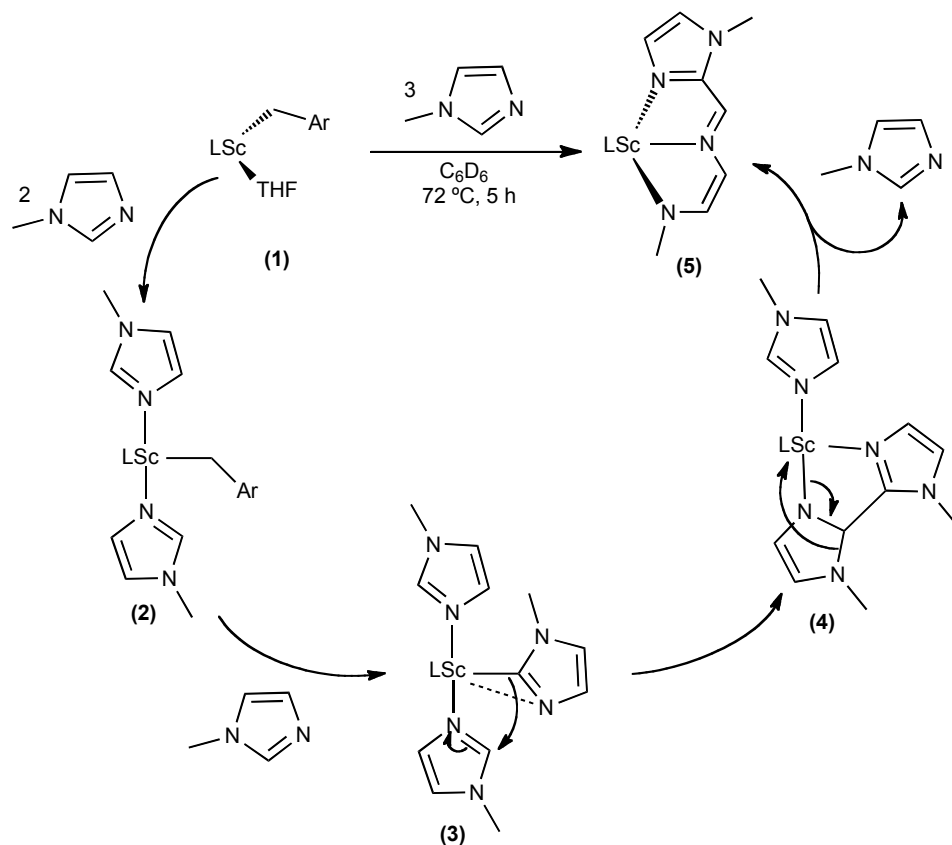
Recientemente Diaconescu y colaboradores han publicado el primer ejemplo de apertura de un N-metilimidazol mediada por un complejo metálico en condiciones homogéneas (Esquema 9).¹⁷ En este caso la activación y ruptura de enlaces carbono-nitrógeno del heterociclo aromático está mediada por un fragmento metálico de Sc(III) que, al igual que los casos comentados previamente, se caracteriza por su elevada reactividad y electrofilia.



Esquema 9 Apertura de un anillo de *N*-metilimidazol mediada por un compuesto de Sc(III)

En concreto, la reacción de **1** ($\text{L} = \text{fc}[\text{NSi}^t\text{BuMe}_2]_2$, $\text{fc} =$ ferrocenilo, $\text{Ar} = 3, 5$ -dimetilfenilo) con 3 equivalentes de *N*-metilimidazol, da lugar, al cabo de 5 h a 72 °C, a la formación del producto **5**, en el que se ha producido la activación y ruptura de un enlace C-N de un imidazol, originando así el producto de apertura heterocíclica.

La extensión de estos estudios a compuestos análogos de Y, La y Lu (III) ó de U(IV) con dos ligandos alquilo en *cis*, han mostrado la generalidad de este comportamiento, no sólo con *N*-metilimidazol sino también con *N*-metilbencimidazol.¹⁸ Basándose en este conjunto de resultados experimentales, estos autores han propuesto para la reacción de acoplamiento C-C y apertura del anillo heterocíclico, el mecanismo que se muestra en el Esquema 10, para el caso concreto de la formación del compuesto de Sc(III) **5**.



Esquema 10 Mecanismo propuesto para la formación del compuesto de Sc(III) **5**

En primer lugar el compuesto **1** reacciona con dos equivalentes de N-metilimidazol (N-MeIm), que pasan a formar parte de la primera esfera de coordinación del metal, aumentando en una unidad el índice de coordinación del Sc en el compuesto **2**. En un segundo paso, el tercer N-MeIm provoca la eliminación del grupo arilo (mesitileno) y la formación de la especie **3**, que es el producto de activación C-H, en el que existe un imidazol coordinado η^2 -(N,C). A continuación, se forma el producto de acoplamiento C-C (**4**), que finalmente da lugar a la formación del producto de apertura **5**.

Este mecanismo se propuso en base a estudios de RMN y de difracción de rayos X de monocristal, pues la determinación estructural del intermedio de itrio análogo a **3** (Figura 1(a)), con un ligando N-metilimidazol coordinado η^2 -(N,C) al metal, supuso un gran apoyo a este mecanismo. En la Figura 1 (b) se muestra la estructura en estado sólido del producto final **5**.

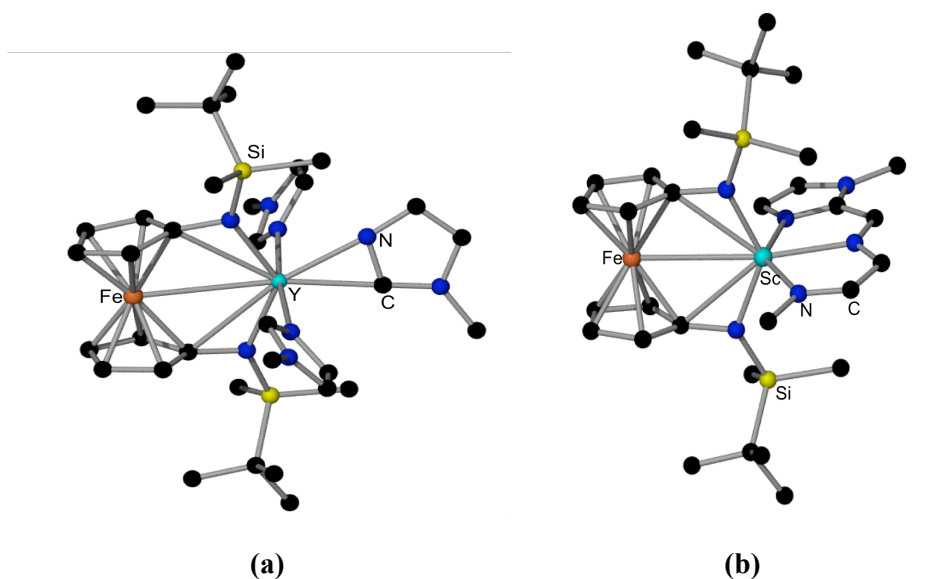
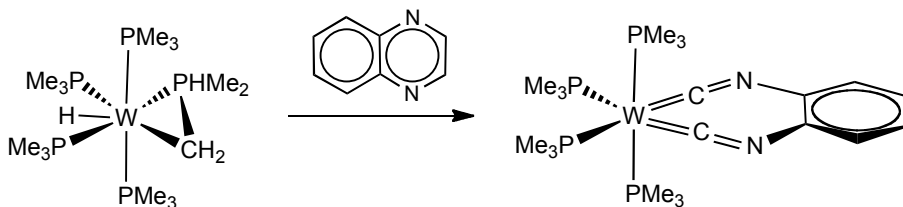


Figura 1 (a) Representación gráfica de la estructura molecular del intermedio de itrio análogo a **3**.
(b) Estructura en estado sólido del compuesto **5**

Este mecanismo ha sido posteriormente confirmado mediante cálculos computacionales (DFT),¹⁹ y estos resultados constituyen el primer ejemplo en el que, en la ruptura de un enlace C-N de un heterociclo aromático, solamente se ven involucrados enlaces σ metal-elemento. Hasta la fecha sólo se conocía algún ejemplo en el que complejos metálicos, que únicamente empleaban enlaces σ , eran capaces de producir la apertura de heterociclos aromáticos que contenían átomos de oxígeno o azufre.²⁰ Por el contrario, en los escasos ejemplos que se conocían de ruptura de enlaces C-N de heterociclos aromáticos, siempre se habían visto involucrados enlaces múltiples metal-elemento.

Cabe mencionar finalmente que, hasta donde sabemos, en el ejemplo más reciente de apertura de un anillo N-heterocíclico no se produce la ruptura de un enlace C-N, sino el de un enlace C-C aromático.²¹ Este novedoso resultado, que no contaba con ningún precedente en la bibliografía, implica la participación de un fragmento de wolframio en bajo estado de oxidación. Sattler y Parkin proponen que la ruptura de un enlace carbono-carbono aromático se consigue debido a la inserción del wolframio en el anillo heterocíclico (Esquema 11).



Esquema 11 Ruptura de un enlace C-C en un heterociclo aromático

Al principio de esta Introducción hemos comentado brevemente la activación de enlaces C-H de heterociclos aromáticos mediada por metales de transición. En esta sección queremos prestar una especial atención a un tipo particular de este tipo de activaciones como es la tautomerización de N-heterociclos a los correspondientes C-2 carbenos. En la Figura 2 se muestran, a modo de ejemplo, estos tautómeros para el caso de la piridina.

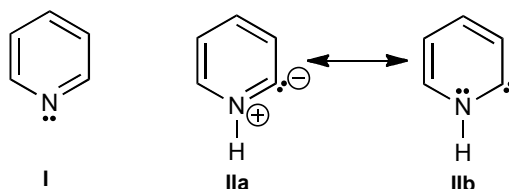
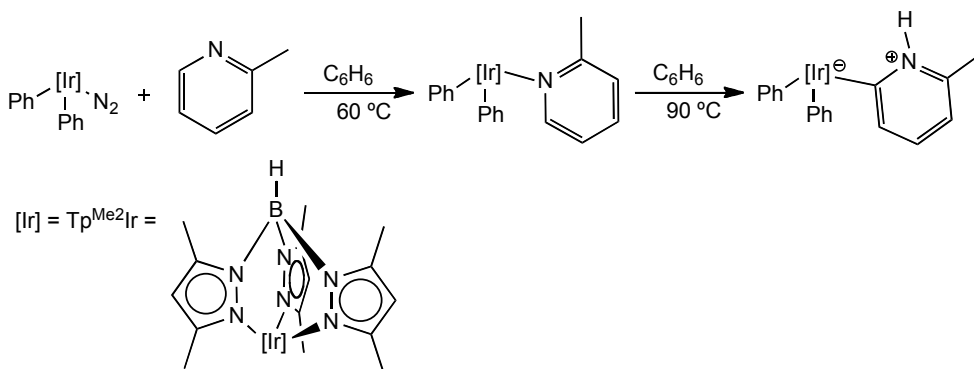


Figura 2 Tautómeros de la piridina

Si se tiene en cuenta que **II**, es aproximadamente $45\text{-}50\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ menos estable que **I**, y que, además, para pasar de **I** a **II** hay que superar una barrera energética de $85\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, no es sorprendente que la tautomerización de **I** a **II** no haya sido observada.²² La especie **II**, el tautómero 2-carbeno de la piridina (**I**), se propuso por primera vez hace unos 70 años²³ y solamente ha podido ser generado en fase gas a escala de microsegundos,²² o mediante la protonación del nitrógeno de derivados 2-piridilo de oro.²⁴

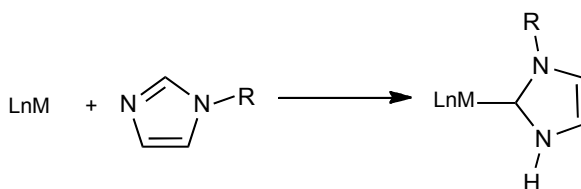
Recientemente algunos grupos de investigación han logrado generar estos procesos de tautomerización mediados por metales de transición. Se trata entonces de tautomerizaciones de N-heterociclos a complejos carbeno NH-N-heterocíclicos (NHC). En el Esquema 12 se muestra uno de los primeros ejemplos, publicado por el grupo de Carmona, en el que se produce la tautomerización de una 2-picolina mediada por un complejo de Ir(III).²⁵



Esquema 12 Tautomerización de la 2-picolina mediada por un complejo de Ir(III)

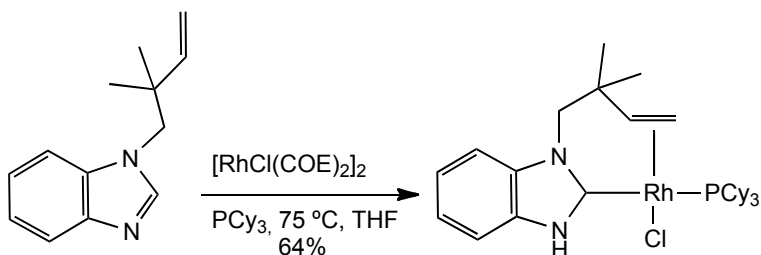
Los escasos ejemplos de este tipo de activaciones de heterociclos piridínicos se limitan al empleo de fragmentos metálicos de Ir(I),²⁶ Rh(I),²⁷ Ir(III),²⁸ Os(II) ó Ru(II),²⁹ y en la mayoría de ellos es necesario la presencia de un sustituyente en uno de los carbonos *orto* para favorecer así la formación del NHC frente a la N-coordinación.

Si consideramos como heterociclos aromáticos los N-alquilimidazoles, las tautomerizaciones de C-H a N-H, que acabamos de comentar para sistemas derivados de piridinas, darían lugar a complejos carbeno NH-NHC de tipo Arduengo (Esquema 13).



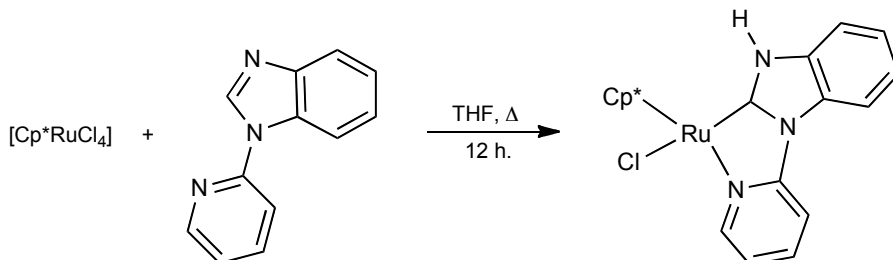
Esquema 13 Síntesis de un complejo con un ligando NHC de tipo Arduengo

Este tipo de tautomerizaciones son aun menos comunes que las de las piridinas y, hasta donde sabemos, excepto el ejemplo publicado por Sundberg en 1974 en el que se obtenían complejos NHC de Ru(II) en muy bajo rendimiento y requiriendo la presencia de ácido como catalizador,³⁰ sólo se conoce el trabajo de Bergman y colaboradores en el que consiguen la tautomerización de derivados del bencimidazol (Esquema 14).³¹



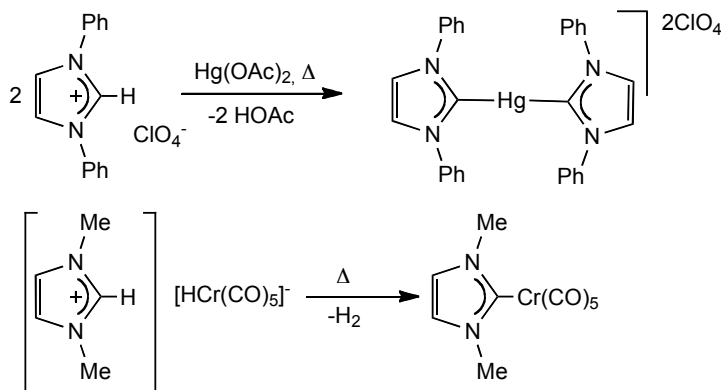
Esquema 14 Tautomerización de un bencimidazol a un ligando NHC

Se conocen, no obstante, los estudios de Kuwata³² y Grotjahn³³ con rutenio e iridio respectivamente, en los que la tautomerización del imidazol a NHC está favorecida por la formación de un anillo quelato. En el Esquema 15 se muestra, a modo de ejemplo, el caso de los complejos de Ru(II) estudiados por Kuwata y colaboradores.



Esquema 15 Tautomerización imidazol-NHC favorecida por la formación de un quelato

Las tautomerizaciones de imidazoles a carbenos N-heterocíclicos mediadas por un fragmento metálico constituyen, por tanto, un método para preparar complejos con ligandos NHC o de Arduengo. Los carbenos NHC o de Arduengo son los carbenos cíclicos que poseen al menos un sustituyente α -amino más comunes, están basados en el esqueleto de un imidazol,³⁴ y fueron propuestos por primera vez en 1960.³⁵ Unos años más tarde, en 1968, Wanzlick³⁶ y Öfele³⁷ en trabajos independientes, consiguieron aislar los primeros complejos de mercurio y cromo con un ligando de este tipo (Esquema 16).



Esquema 16 Primeros complejos con ligandos NHC aislados

En 1991, mediante el empleo de sustituyentes lo suficientemente voluminosos (grupos adamantilo) en los átomos de nitrógeno, Arduengo fue capaz de aislar y caracterizar completamente, incluyendo su estructura de rayos X, uno de estos carbenos (Figura 3).³⁸ Este hecho supuso una novedad considerable, puesto que, hasta entonces, se consideraba a los carbenos especies intrínsecamente inestables, que podían, como mucho, ser interceptadas en medios de reacción o detectadas espectroscópicamente a baja temperatura. Además de la protección estérica procedente de los sustituyentes voluminosos, en estas especies el carácter electrofílico del carbono carbénico, que en general es lo que convierte a los carbenos en especies muy reactivas, se encuentra atenuado como consecuencia de la deslocalización de los pares no enlazantes que se encuentran sobre los dos átomos de nitrógeno adyacentes.

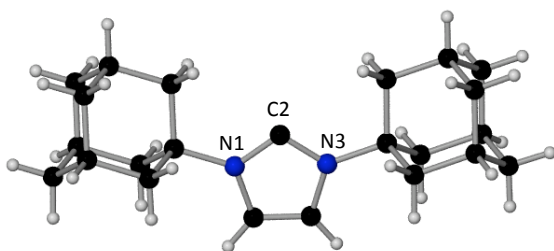
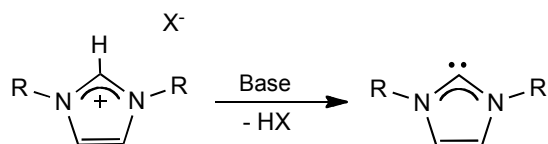


Figura 3 Estructura molecular del primer NHC caracterizado por difracción de rayos X de monocristal

Además del interés en sí mismo suscitado por la caracterización de una especie carbénica, pronto se comprobó que los NHC eran excelentes ligandos para una gran variedad de fragmentos metálicos de los elementos de los bloques d y f.³⁹

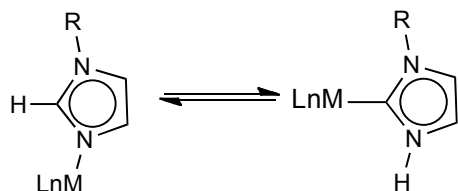
Dado que se trata de ligandos fuertemente dadores y voluminosos, los NHC se han considerado comparables, en sus propiedades como ligandos, a las triarilfosfinas, que son ligandos de gran importancia, en buena parte porque se encuentran presentes en la mayoría de los complejos metálicos con actividad catalítica. No obstante, en algunos tipos de catálisis de reacciones orgánicas, los NHC son en la actualidad los ligandos que han dado lugar a mejores resultados; por ejemplo en la reacción de Heck,⁴⁰ en reacciones de acoplamiento cruzado (como la reacción de Suzuki-Miyaura),⁴¹ en metátesis de olefinas,⁴² etc. Por otra parte, los carbenos de Arduengo o NHC han mostrado igualmente su gran aplicabilidad como organocatalizadores.⁴³

El método más general y más ampliamente empleado para preparar carbenos NHC es el tratamiento con bases fuertes de sales de imidazolio. La carga positiva sobre el catión imidazolio convierte al grupo CH central en suficientemente ácido, y su desprotonación genera el carbeno (Esquema 17).



Esquema 17 Método más general de síntesis de NHCs

El método más empleado para preparar complejos metálicos con ligandos NHC consiste en la reacción directa del compuesto metálico adecuado con el NHC libre (aislado o bien generado *in situ*). Este método presenta, sin embargo, alguna limitación importante, como es la difícil manipulación de los carbenos libres debido a la elevada reactividad que suelen presentar, o que mediante este método no es posible obtener ligandos NH-NHC. Ello hace que las tautomerizaciones de ligandos N-alquilimidazol a carbenos NHC adquieran un especial interés, no sólo como método de síntesis alternativo, sino también por permitir acceder a complejos NH-NHC (Esquema 18).



Esquema 18 Proceso de tautomerización entre un complejo con un imidazol y un NHC

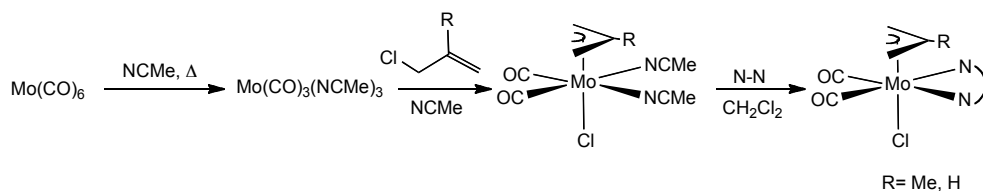
Cabe mencionar que la preferencia del imidazol para coordinarse por el átomo de nitrógeno, o por el carbono central del mismo en función de la naturaleza del fragmento metálico, ha sido estudiada teóricamente por Sini, Eisenstein y Crabtree.⁴⁴

En la presente Memoria se recogen los resultados obtenidos al llevar a cabo las reacciones de desprotonación de ligandos N-alquilimidazol coordinados a fragmentos organometálicos. La reactividad encontrada se puede englobar en dos grandes tipos:

- i) activación de otros ligandos presentes en el fragmento metálico, incluyendo por ejemplo, reacciones de acoplamiento C-C y apertura de heterociclos aromáticos; y
- ii) formación de complejos metálicos con ligandos carbeno NHC.

Los compuestos organometálicos empleados son derivados del fragmento *fac*-{Re(CO)₃}, ya comentado en el comienzo de esta Introducción, y del fragmento *cis*-{Mo(η³-alilo)(CO)₂}. Los compuestos de fórmula [MoX(η³-alilo)(CO)₂L₂], donde L₂ puede ser un ligando neutro bidentado quelato o bien dos ligandos neutros monodentados, han sido extensamente estudiados en nuestro grupo de investigación.⁴⁵ La química de esta familia de compuestos se remonta a 1968, año en el que tom Dieck y Friedel publicaron la síntesis de una serie de compuestos [MoX(η³-alilo)(CO)₂(NCMe)₂](X= Cl, Br, I, SCN), así como de los productos obtenidos al sustituir los dos ligandos nitrilo por diiminas como bipy o phen.⁴⁶

El método preparativo de los compuestos empleados en esta Memoria, que tienen por formula general [MoX(η³-alilo)(CO)₂(N-N)], (N-N= bipy, phen), es el que se muestra en el siguiente Esquema.



Esquema 19 Síntesis de los compuestos [MoX(η³-alilo)(CO)₂(N-N)]

Aunque lo más lógico sería considerar estos compuestos $[\text{MoX}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2(\text{N-N})]$ heptacoordinados, tradicionalmente se han considerado pseudooctaédricos,⁴⁷ estableciendo así la aproximación de que el ligando $\eta^3\text{-alilo}$ ocupa una sola posición de coordinación. Teniendo en cuenta esta premisa, podemos considerar que los ligandos $\eta^3\text{-alilo}$ y X se encuentran en posiciones mutuamente *trans* con respecto al plano ecuatorial, constituido por el ligando bidentado (N-N) y los dos ligandos carbonilo. El ligando $\eta^3\text{-alilo}$ se orienta con su cara abierta dirigida hacia los carbonilos, con lo que se puede apreciar claramente que la molécula presenta un plano de simetría.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

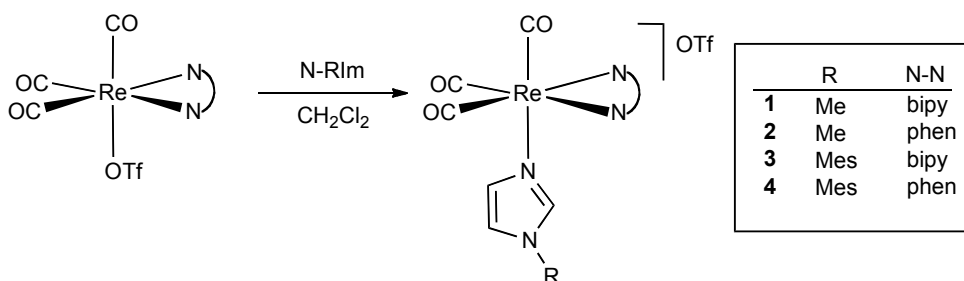
1.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ y estudio de su reactividad frente a bases fuertes.

Comenzamos el estudio de las reacciones de desprotonación de ligandos N-alquilimidazol (N-RIm) coordinados a fragmentos organometálicos considerando, en primer lugar, los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (N-N= bipy, phen, R= Me, Mes). La elección de este fragmento de Re(I) se debe, como ya hemos comentado en la Introducción, a su elevada estabilidad, y a que, en principio, no posee ningún ligando susceptible de experimentar una reacción de desprotonación más fácilmente que el grupo CH central del N-alquilimidazol.

1.1.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (1-4).

La adición de la cantidad equimolar de un N-alquilimidazol a una disolución de los complejos $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-N})]$ (N-N = bipy, phen)^{48,5f} en diclorometano a temperatura ambiente da lugar, al cabo de 8 horas, a la formación de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (1-4). En ellos el ligando triflato ha sido desplazado de la esfera de coordinación del renio por el correspondiente imidazol (Esquema 1.1).

Los nuevos compuestos se obtienen en buen rendimiento y como únicos productos de reacción.



Esquema 1.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (1-4)

Cabe mencionar que el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MeIm})]\text{PF}_6$, análogo al compuesto **1**, había sido previamente preparado a partir de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{NCMe})]\text{PF}_6$.⁴⁹ Sin embargo, este método, además de requerir la síntesis del

precursor catiónico con un acetonitrilo coordinado, emplea condiciones más drásticas (temperatura de reflujo del THF) y gran exceso de N-metilimidazol (10 equivalentes).

En los espectros de IR de los compuestos **1-4** se observan las bandas típicas para un fragmento tricarbónico en el que los ligandos CO se encuentran en una disposición facial. La frecuencia ν_{CO} de las mismas es casi idéntica a la de los complejos triflato precursores, a pesar de que éstos son derivados neutros y los productos son catiónicos. Este hecho se puede atribuir a la gran capacidad de los N-alkilimidazoles para actuar como ligandos σ -dadores, lo que compensa la deficiencia electrónica existente en el metal al tratarse de un complejo catiónico, y a que el triflato es un ligando que retira fuertemente densidad electrónica.

En los espectros de 1H RMN de los compuestos **1-4** se observan cuatro conjuntos de señales para el ligando diimina, lo que es consistente con la existencia de un plano de simetría en la molécula. En estos cuatro compuestos también se pueden observar tres señales entre 7.50 y 6.40 ppm, que integran cada una por un átomo de hidrógeno y que asignamos a los tres grupos C-H del anillo del imidazol. Para los compuestos **1** y **2** se observa, además, un singulete, a 3.60 ppm para **1** y a 3.50 ppm para **2**, que integra por tres átomos de hidrógeno y que asignamos al sustituyente metilo del imidazol. Para los compuestos **3** y **4**, donde el sustituyente sobre el nitrógeno del imidazol es un mesitilo, se observan dos singuletes entre 2.30 y 1.50 ppm, uno de doble intensidad que el otro, correspondientes a los grupos metilo, y una señal a un desplazamiento químico típico de hidrógenos aromáticos que integra por dos hidrógenos, y que corresponde a los hidrógenos en posición *meta* del grupo mesitilo.

Los espectros de ^{13}C RMN son consistentes con la geometría propuesta, observándose, además de las señales correspondientes al ligando imidazol, dos señales para los CO, una de doble intensidad que la otra y las señales correspondientes a una bipy o phen simétricas.

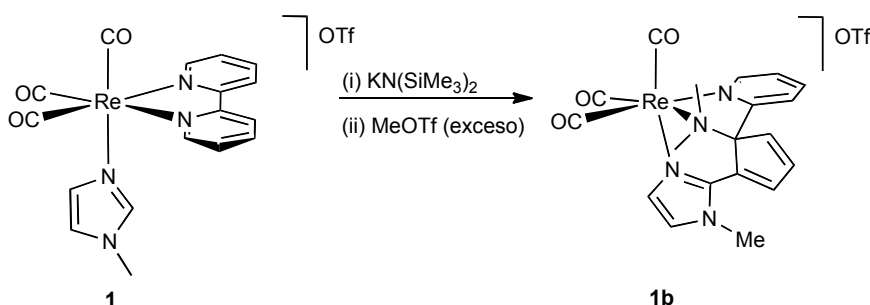
1.1.2 Reactividad del compuesto $[Re(CO)_3(bipy)(N-Melm)]OTf$ (**1**).

La adición de un ligero exceso de $KN(SiMe_3)_2$ a una disolución del compuesto $[Re(CO)_3(bipy)(N-Melm)]OTf$ (**1**) en THF a baja temperatura, origina un llamativo cambio de color, de amarillo a rojo intenso, y el seguimiento de la reacción por espectroscopia IR en la zona de carbonilos muestra que la reacción tiene lugar de manera prácticamente instantánea. Así, en el espectro de IR de la disolución resultante, se observa que el patrón correspondiente a un fragmento *fac*-

tricarbonílico se mantiene, pero las bandas ν_{CO} aparecen a frecuencias considerablemente menores (pasando de 2033 , 1929, 1918 cm^{-1} a 2005, 1892, 1884 cm^{-1}), lo que resulta coherente con la formación de un complejo neutro.

El producto de esta reacción no se pudo aislar debido a su elevada reactividad, por lo que decidimos hacerlo reaccionar *in situ* con un electrófilo para intentar obtener un producto estable.

Así, la adición de MeOTf al crudo de reacción origina instantáneamente un cambio en el color de la disolución, que pasa de rojo a amarillo, y la variación hacia frecuencias más altas de las bandas ν_{CO} en el espectro de IR (como es de esperar al interaccionar con un sustrato electrófilo).



Esquema 1.2 Síntesis del compuesto **1b**

La difusión lenta de hexano en una disolución concentrada en CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dio lugar a la formación de cristales de color amarillo del compuesto **1b**, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Los resultados indicaron que **1b** es una sal constituida por un único anión triflato y un complejo metálico con carga positiva. Una representación gráfica del catión presente en la misma se muestra en la Figura 1.1 y en la Tabla 1.1 se recogen las distancias y ángulos de enlace más representativos.

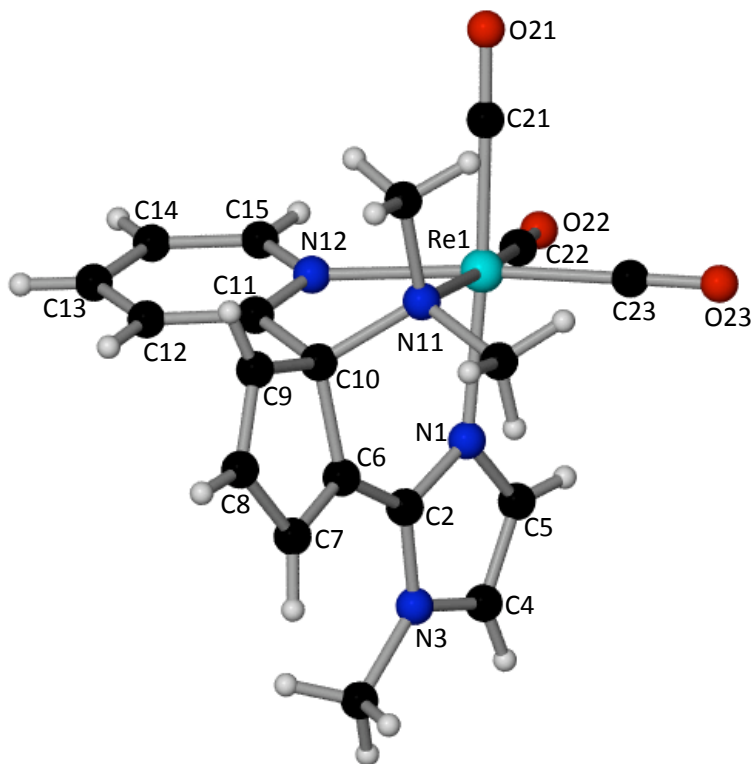


Figura 1.1
Estructura en
estado sólido del
catión presente
en el compuesto
1b

Distancias de enlace (Å)			
Re1-N1	2.169(5)	C10-C9	1.504(8)
Re1-N11	2.235(5)	C10-C6	1.523(7)
Re1-N12	2.175(4)	N11-C10	1.522(6)
Re1-C21	1.925(7)	C11-C10	1.529(7)
Re1-C22	1.915(7)	C12-C11	1.384(7)
Re1-C23	1.918(6)	C12-C13	1.379(8)
N1-C2	1.353(8)	C14-C13	1.374(8)
N3-C4	1.352(10)	C14-C15	1.379(7)
N3-C2	1.355(7)	N12-C15	1.346(6)
C4-C5	1.361(11)	C21-O21	1.150(8)
N1-C5	1.382(8)	C22-O22	1.135(8)
C2-C6	1.425(8)	C23-O23	1.155(8)
C6-C7	1.360(8)	C9-C8	1.318(9)
C7-C8	1.440(10)		

Ángulos de enlace (°)			
O21-C21-Re1	178.8(6)	N1-C2-N3	109.6(6)
O22-C22-Re1	177.4(7)	N1-C2-C6	124.7(5)
O23-C23-Re1	179.7(8)	N3-C2-C6	125.7(6)
N1-Re1-N11	83.41(17)	C7-C6-C2	131.5(6)
N12-Re1-N11	76.04(16)	C7-C6-C10	106.9(5)
N1-Re1-N12	83.06(15)	C2-C6-C10	121.6(5)
C9-C10-N11	114.7(4)	C111-N11-C112	105.8(4)
C9-C10-C6	102.5(5)	C111-N11-C10	110.2(4)
N11-C10-C6	110.0(4)	C112-N11-C10	110.6(4)
C9-C10-C11	112.4(4)	C111-N11-Re1	109.7(4)
N11-C10-C11	108.5(4)	C112-N11-Re1	113.0(4)
C6-C10-C11	108.4(4)	C10-N11-Re1	107.6(3)

Tabla 1.1 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **1b**

El catión de **1b** consta de un fragmento organometálico en el que el átomo de renio se encuentra en un entorno de coordinación aproximadamente octaédrico, con tres ligandos carbonilo en disposición facial y situados en posición *trans*, cada uno de ellos, a un átomo de nitrógeno de un ligando tridentado. Este ligando puede describirse como un ciclopentadienilo central del que salen tres grupos nitrógeno-dadores diferentes: un grupo 2-piridilo, un grupo dimetilamino, y un N-metilimidazol.

Lo más interesante de esta estructura, por la falta de precedentes, es que la formación de este ligando implica un acoplamiento C-C entre los ligandos N-metilimidazol y la bipy, y la ruptura de un enlace C-N de uno de los anillos piridínicos de esta última. Se observa también que el átomo de nitrógeno procedente de la bipy (N11) se encuentra doblemente metilado, formando el grupo dimetilamino antes mencionado.

Los datos espectroscópicos en disolución (IR, ^1H RMN) del compuesto **1b** son consistentes con la estructura encontrada en estado sólido. Así, en el espectro de IR, el patrón y la frecuencia de las bandas ν_{CO} son los característicos de una entidad *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ catiónica. Por otro lado, en el espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 se observan tres singuletes, que integran por tres átomos de hidrógeno cada uno, correspondientes a los tres grupos metilo presentes en la molécula. Se observan también las señales del ligando tridentado formado: cuatro señales

pertenecientes al grupo piridilo, tres señales del ciclopentadienilo central y las dos señales correspondientes a los dos grupos CH del anillo del imidazol.

1.1.3 Reactividad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**3**, **4**) frente a bases fuertes. Síntesis de **3a** y **4a**.

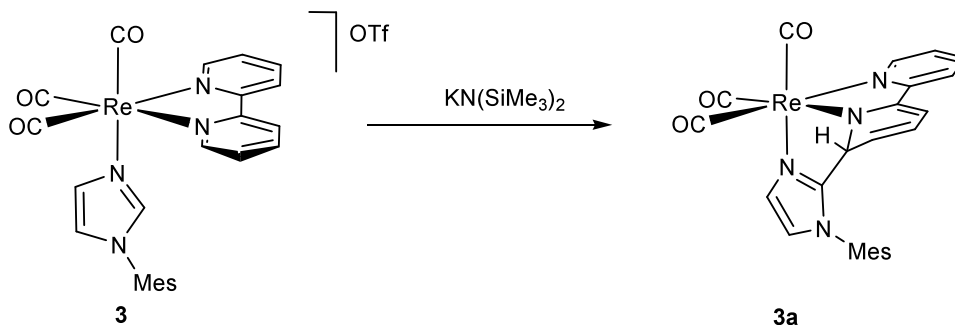
La síntesis del compuesto **1b**, descrita en el apartado anterior, nos pareció de gran interés, pues constituye uno de los pocos ejemplos de apertura de un anillo piridínico mediada por un metal de transición.¹³⁻¹⁷ Es, además, el primero de estos ejemplos en el que el fragmento metálico no pertenece a los primeros grupos de los metales de transición (grupo 3-5).

Para intentar comprender cómo se produce la formación del compuesto **1b**, estudiamos la reactividad del compuesto análogo a **1** con N-mesitilimidazol (N-MesIm) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**3**) frente a la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$.

Sería de esperar que la presencia de un grupo mesitilo en lugar de metilo proporcionase una mayor estabilidad a los compuestos, debido a una combinación de efectos estéricos (es más voluminoso) y electrónicos (el grupo mesitilo es más electrón-atractor que el metilo, por lo que una vez realizada la desprotonación, ayudaría de manera más eficaz a redistribuir la densidad electrónica, estabilizando así la especie neutra generada).

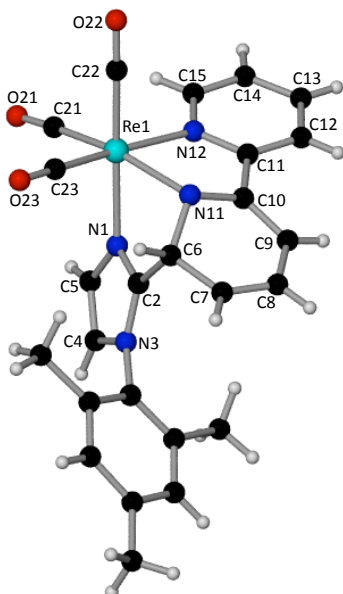
La adición de un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a una disolución de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**3**) en THF a baja temperatura, da lugar instantáneamente a un cambio de color en la disolución, de amarillo a rojo, y a una disminución, de aproximadamente 25 cm^{-1} , de los valores de ν_{CO} en el espectro de IR.

El producto de esta reacción resultó ser estable, de manera que pudo ser aislado como un sólido rojo, que se caracterizó analíticamente (C, H, N) y espectroscópicamente en disolución (Esquema 1.3).

Esquema 1.3 Síntesis del compuesto **3a**

El espectro de ^1H RMN de **3a** en CD_2Cl_2 muestra un conjunto de ocho señales para la bipy, y tres señales diferentes para los tres grupos metilo del mesitilo, lo que conjuntamente indica la falta de simetría de la molécula. Por otra parte, las señales de tres de los hidrógenos de la bipy aparecen a campos demasiado altos para tratarse de hidrógenos aromáticos (4.87, 5.52 y 6.34 ppm), lo que permite proponer una desaromatización de la bipy como consecuencia del acoplamiento entre uno de sus carbonos *orto* y el carbono central del imidazol (ver Esquema 1.3).

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **3a** en tolueno dio lugar a la formación de cristales rojos, uno de los cuales resultó de la calidad apropiada para llevar a cabo la determinación estructural por difracción de rayos X. En la Figura 1.2 se muestra una representación gráfica de la misma y en la Tabla 1.2 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

Figura 1.2 Estructura molecular en estado sólido del compuesto **3a**

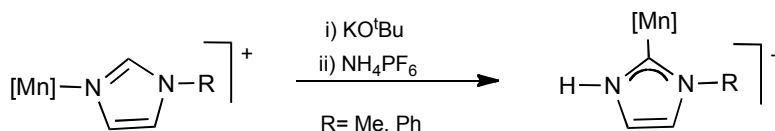
Distancias de enlace (Å)			
Re1-N1	2.188(7)	C6-C2	1.530(11)
Re1-N11	2.153(6)	C6-C7	1.514(11)
Re1-N12	2.159(7)	C8-C7	1.339(14)
Re1-C21	1.904(9)	C8-C9	1.441(14)
Re1-C22	1.917(9)	C9-C10	1.365(12)
Re1-C23	1.927(10)	N11-C6	1.470(11)
C21-O21	1.167(11)	N11-C10	1.395(11)
O22-C22	1.154(11)	C11-C10	1.455(12)
O23-C23	1.146(11)	C12-C11	1.385(12)
N1-C2	1.323(10)	C12-C13	1.395(15)
N3-C2	1.356(10)	C14-C13	1.392(14)
N3-C4	1.386(11)	C15-C14	1.365(13)
N1-C5	1.388(10)	N12-C15	1.347(11)
C5-C4	1.354(12)	N12-C11	1.359(11)
Ángulos de enlace (°)			
O21-C21-Re1	178.5(8)	N3-C2-C6	131.6(7)
O22-C22-Re1	176.2(8)	N11-C6-C7	112.8(7)
O23-C23-Re1	178.2(9)	N11-C6-C2	104.2(7)
N11-Re1-N12	76.3(3)	C7-C6-C2	115.7(7)
N11-Re1-N1	72.4(2)	C10-N11-C6	111.9(6)
N12-Re1-N1	90.6(3)	C10-N11-Re1	113.8(5)
N1-C2-N3	110.8(7)	C6-N11-Re1	109.8(5)
N1-C2-C6	117.5(7)		

Tabla 1.2 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **3a**

Como se puede ver en la Figura 1.2, la estructura en estado sólido coincide con la deducida a partir de sus datos espectroscópicos en disolución, y en ella se puede observar que, efectivamente, se ha producido el acoplamiento entre el C2 del imidazol y uno de los carbonos *orto* de la bipy (C6). Como consecuencia, esta última resulta desaromatizada en uno de sus anillos, tal y como evidencian las distancias y ángulos de enlace en torno al carbono C6, así como la pérdida de planaridad del anillo piridínico afectado. Las distancias de enlace N11-C6 (de 1.470(11) Å) y C6-C7 (de 1.514(11) Å), permiten proponer un enlace sencillo entre los mismos, mientras que la distancia C7-C8 (de 1.339(14) Å) es característica de

un doble enlace. También se observa que los ángulos en torno al carbono C6 indican que su geometría es aproximadamente tetraédrica, es decir, presenta hibridación sp^3 , en lugar de sp^2 , como correspondería a un carbono aromático. La distancia C6-C2, de 1.530(11) Å, muestra la formación de un enlace sencillo entre estos dos átomos. Las distancias y ángulos de enlace en el anillo del imidazol muestran una gran deslocalización electrónica en sus enlaces, siendo indistinguibles las cuatro distancias C-N y siendo la distancia C4-C5 (de 1.354(12) Å) característica de un enlace C-C aromático. Por otro lado, el átomo de nitrógeno del anillo piridínico activado ha pasado de pertenecer a un ligando de tipo imina neutro, a uno de tipo amiduro aniónico. Este hecho no sólo se ve reflejado en el acortamiento de la distancia de enlace Re-N11 (de 2.153(6) Å) sino también en que la distancia Re-N12 (de 2.159(7) Å) es algo más corta que la encontrada en otros complejos derivados del fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}^*$ como consecuencia de la mayor densidad electrónica que posee en su conjunto el ligando bidentado tras la desaromatización.⁵⁰

La formación del complejo **3a** contrasta con la reactividad encontrada por J. Ruiz y B. F. Perandones para los compuestos análogos de manganeso $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-RIm})]\text{ClO}_4$.⁵¹ Estos autores encontraron que la reacción de desprotonación de estos compuestos, seguida por una reacción de protonación, daba lugar a la formación de complejos con un ligando carbeno N-heterocíclico (ver Esquema 1.4).

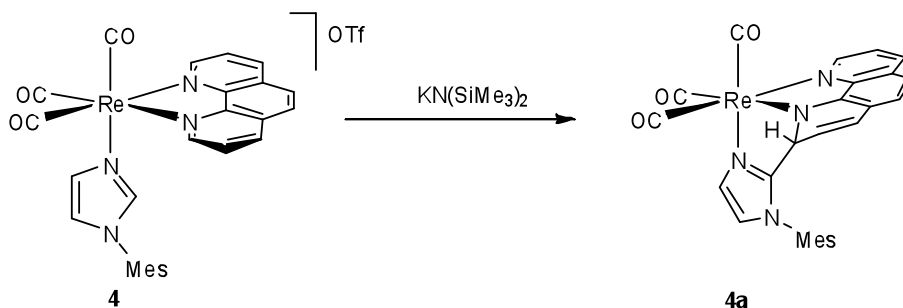


Esquema 1.4 Síntesis de compuestos NHC de manganeso

Esta diferencia en el comportamiento al pasar de los compuestos de manganeso a los de renio podría atribuirse, en principio, a la mayor fortaleza del enlace metal-nitrógeno del ligando imidazol en el caso del renio, de manera que, una vez generado el carbanión producto de la desprotonación, en el caso del renio resulta más favorable el ataque intramolecular al ligando bipyridina contiguo que la ruptura del enlace Re-N.

La reacción de desprotonación del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**4**) tiene lugar de manera prácticamente instantánea para dar lugar al complejo **4a**, análogo a **3a** (Esquema 1.5).

* La distancia promedio del enlace Re-N (bipy) en complejos neutros es de 2.176 Å, ver ref. 5.



Esquema 1.5 Síntesis del complejo 4a

Los datos espectroscópicos en disolución de **4a** son similares a los encontrados para **3a**, siendo su espectro de IR casi idéntico. En la Figura 1.3 se muestra el espectro de ^1H RMN de **4a** en CD_2Cl_2 . En él se puede observar que la molécula carece del plano de simetría que estaba presente en el compuesto precursor, observándose las señales correspondientes a una fenantrolina asimétrica y tres singletes diferentes para los tres grupos metilo del mesitilo (señales D, E y F). Por otro lado, las señales A, B y C muestran claramente la desaromatización de la fenantrolina.

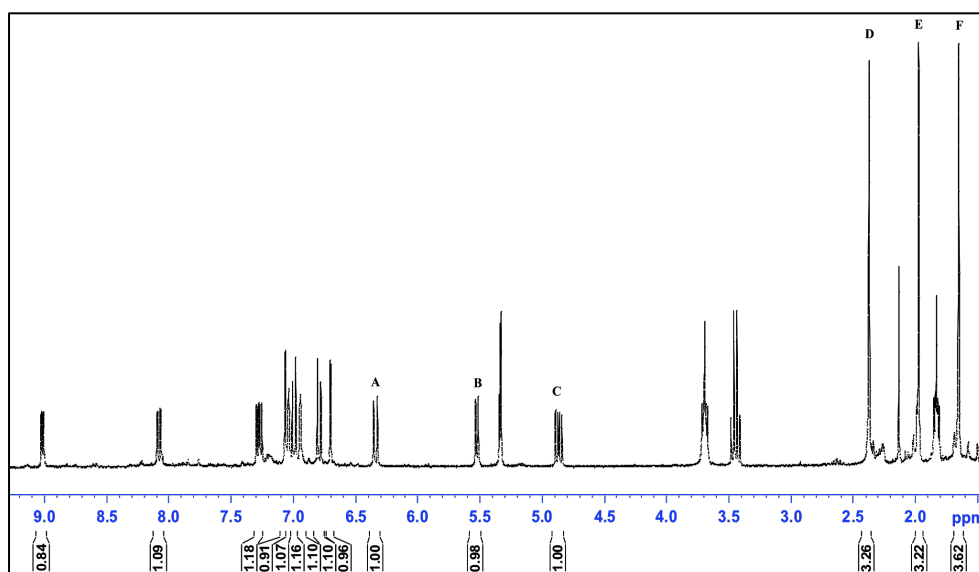
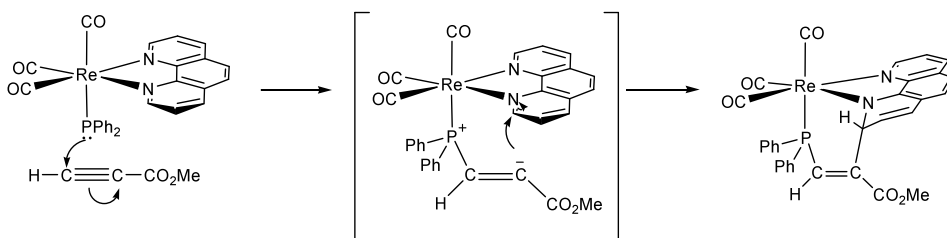


Figura 1.3 Espectro de ^1H RMN del compuesto 4a en CD_2Cl_2

El espectro de ^{13}C RMN de **4a** muestra las señales correspondientes a una molécula asimétrica, observándose así tres señales diferentes para los tres ligandos carbonilo. Se observa, además, que la señal correspondiente al carbono de la fenantrolina que ha experimentado el ataque nucleófilo del imidazol aparece a 70.1 ppm, fuertemente desplazado hacia campos más altos respecto a la posición normal de un carbono de un ligando fenantrolina.

Como se ha comentado en la Introducción de esta Memoria, sólo se conoce un precedente de una desaromatización de un ligando fenantrolina en un compuesto derivado del fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$.⁶ En este caso, un complejo con un ligando difenilfosfuro dio lugar en presencia de alquenos y alquinos activados (DMAD, propiolato o acrilato de metilo) a reacciones en las que se producía la desaromatización de la fenantrolina. En el Esquema 1.6 se muestra, a modo de ejemplo, la reacción con propiolato de metilo. Esta inusual reactividad se atribuyó en parte al elevado carácter nucleófilo del complejo fosfuro.



Esquema 1.6 Reacción del complejo $[\text{Re}(\text{PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{phen})]$ con propiolato de metilo

Las reacciones análogas empleando el complejo $[\text{Re}(\text{PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{bipy})]$ dieron lugar a productos cuya escasa estabilidad no permitió su caracterización. Esta diferencia de comportamiento entre la bipy y la phen se atribuyó a que, al producirse el ataque nucleófilo a uno de los anillos de la diimina, en el caso de la phen, la desestabilización debida a la pérdida de aromaticidad se minimiza al conjugarse los dos dobles enlaces restantes con el resto del sistema π a través del anillo central. Por el contrario, en el caso de la bipy esto no es posible y se produce la pérdida total de aromaticidad (Figura 1.4).

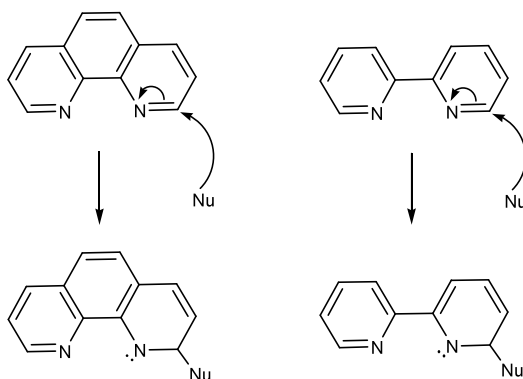
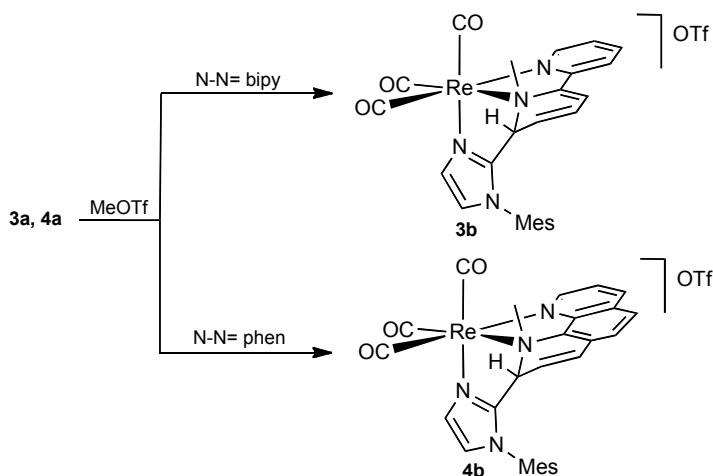


Figura 1.4 Desaromatización de la bipy y la phen por un ataque nucleófilo

Cabe destacar que el compuesto **3a** ha podido ser aislado y caracterizado, tanto en estado sólido como en disolución.

1.1.4 Reacción de los compuestos **3a** y **4a** con MeOTf. Síntesis de **3b** y **4b** respectivamente.

Los compuestos neutros **3a** y **4a** reaccionan con triflato de metilo en exceso para dar lugar a la formación, como únicos productos de reacción, de los compuestos **3b** y **4b** respectivamente (Esquema 1.7).



Esquema 1.7 Síntesis de los compuestos **3b** y **4b**

Estas reacciones de metilación tienen lugar a temperatura ambiente, en aproximadamente 30 minutos y en ambos casos se observa un cambio de color en la disolución, de rojo a amarillo.

La formación de los nuevos compuestos catiónicos **3b** y **4b** se ve reflejada en los espectros de IR, en los que se observa un aumento de la frecuencia de las bandas ν_{CO} (de 2005, 1893, 1886 cm^{-1} en **3a** a 2034, 1929 en **3b**; en el caso del compuesto **4b** el cambio es similar, ver Parte Experimental).

Los espectros de ^1H RMN de **3b** y **4b** muestran que se mantiene un patrón de señales análogo al de los compuestos precursores **3a** y **4a** respectivamente. Se observan, por tanto, las señales correspondientes al imidazol y a la bipy (**3b**) o phen (**4b**) desaromatizadas. Por otra parte, la señal más significativa en estos espectros es un singulete, a 3.42 ppm para **3b** y a 3.62 ppm para **4b**, que integra como tres átomos de hidrógeno y que indica la incorporación de solamente un grupo metilo a la molécula.

En el espectro de ^{13}C RMN de **4b** se observan, además de las señales correspondientes a una fenantrolina y un mesitilimidazol asimétricos, tres señales para los ligandos carbonilo (a 195.7, 194.5 y 193.9 ppm), análogamente a lo que se observa en el espectro de **4a**. Se observa también una señal a 65.6 ppm correspondiente al C sp^3 de la fenantrolina y una señal a 50.3 ppm que asignamos al grupo metilo unido al nitrógeno piridínico.

En la Figura 1.5 se muestra una representación gráfica de la estructura en estado sólido del catión presente en **4b** determinada por difracción de rayos X de monocristal. Los parámetros estructurales más significativos se encuentran recogidos en la Tabla 1.3.

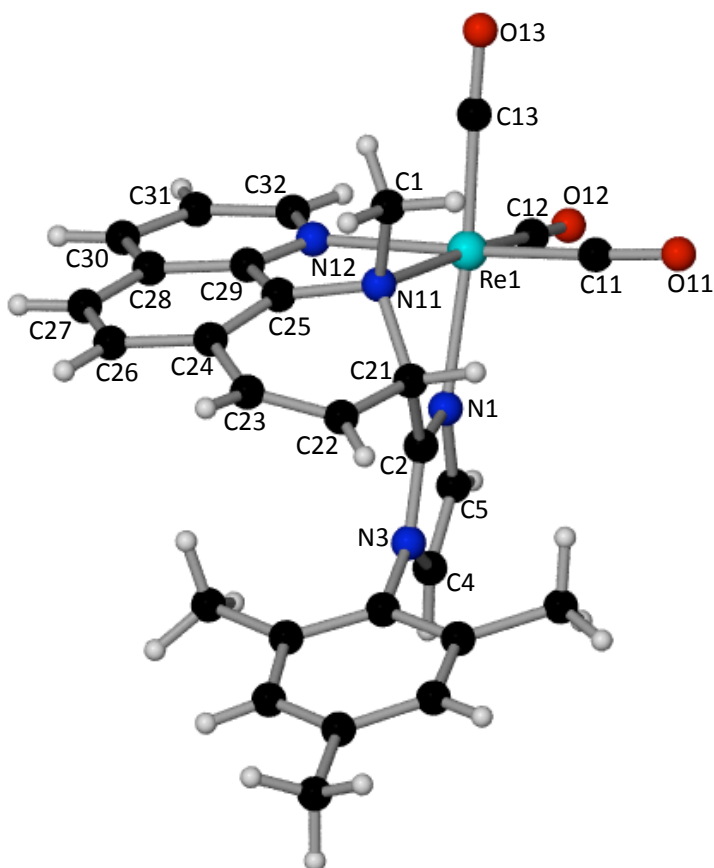


Figura 1.5
Estructura en estado
sólido del catión de
4b

Distancias de enlace (Å)			
Re1-C11	1.985(15)	C21-C22	1.507(17)
Re1-C12	1.912(12)	C22-C23	1.35(2)
Re1-C13	1.901(16)	C24-C25	1.401(18)
C11-O11	1.232(17)	C23-C24	1.43(2)
C12-O12	1.133(16)	N11-C25	1.439(16)
C13-O13	1.152(19)	C24-C26	1.44(2)
Re1-N1	2.182(11)	C26-C27	1.33(2)
Re1-N12	2.234(12)	C27-C28	1.357(19)
Re1-N11	2.244(10)	C28-C29	1.37(2)
N1-C2	1.308(16)	C25-C29	1.457(19)
N1-C5	1.374(17)	C28-C30	1.412(19)
N3-C2	1.387(16)	C30-C31	1.386(19)

N3-C4	1.392(18)	C31-C32	1.41(2)
C4-C5	1.346(19)	N12-C32	1.281(17)
C2-C21	1.482(17)	N12-C29	1.379(16)
N11-C21	1.507(15)	N11-C1	1.483(16)
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re1	175.4(10)	C2-C21-N11	104.0(10)
O12-C12-Re1	178.2(12)	C2-C21-C22	117.4(12)
O13-C13-Re1	175.9(15)	N11-C21-C22	111.6(10)
N1-Re1-N12	87.0(4)	C25-N11-C1	108.7(10)
N1-Re1-N11	73.2(4)	C25-N11-C21	106.4(10)
N12-Re1-N11	77.6(4)	C1-N11-C21	110.3(10)
N1-C2-N3	110.1(11)	C25-N11-Re1	108.2(8)
N1-C2-C21	121.8(12)	C1-N11-Re1	113.6(8)
N3-C2-C21	128.1(11)	C21-N11-Re1	109.4(7)

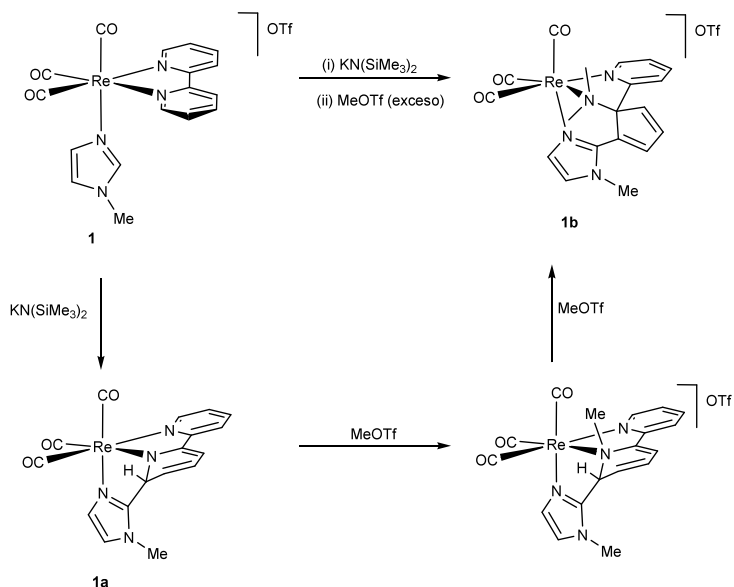
Tabla 1.3 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **4b**

Como se observa en la Figura 1.5, la estructura del catión presente en el compuesto **4b** es similar a la del complejo precursor **4a**. En ella se observa que el ligando tridentado formado por el acoplamiento entre el imidazol y la fenantrolina se mantiene coordinado en disposición facial al fragmento {Re(CO)₃}. Se observa también que la metilación ha tenido lugar en el átomo de nitrógeno del anillo piridínico desaromatizado, N11, de manera que la estructura en estado sólido coincide con la deducida a partir de sus datos espectroscópicos en disolución.

El aspecto más característico de esta estructura es que el nitrógeno N11, como consecuencia de la metilación, ha pasado de ser un nitrógeno de tipo amiduro (en **4a**) a pertenecer en **4b** a un grupo amino, lo que se ve reflejado en un alargamiento en la distancia Re-N11 (de 2.153(6) Å en **3a** a 2.244(10) Å en **4b**). Esta distancia es, de hecho, similar a la encontrada para el aminocompuesto [Re(NH₂Ph)(bipy)(CO₃)]OTf cuya síntesis y caracterización habían sido previamente publicadas (2.250(3) Å).^{5g}

1.1.5 Mecanismo propuesto para la formación del compuesto **1b**.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el caso de los compuestos con mesitilimidazol (apartados 1.1.3 y 1.1.4), podemos proponer un mecanismo para la reacción de formación del compuesto **1b** (Esquema 1.8).



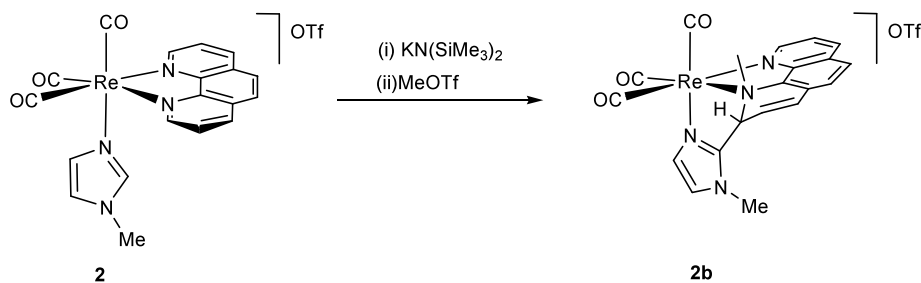
Esquema 1.8 Secuencia de reacciones propuesta para la formación del compuesto **1b**

La reacción del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (**1**) con la cantidad equimolar de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ daría lugar a la formación del intermedio **1a**, análogo a los compuestos **3a** y **4a** anteriormente descritos en la presente Memoria. Si bien es cierto que la elevada inestabilidad de esta especie no permitió su caracterización completa, el cambio de color (de amarillo a rojo), el espectro de IR y de ^1H RMN del crudo de reacción nos permiten proponer su formación. Así, el espectro de IR en la zona de carbonilos muestra la formación de un derivado neutro, con frecuencias ν_{CO} análogas (2005 , 1892 y 1884 cm^{-1}) a las de **3a** y **4a**. En el espectro de ^1H RMN se observan claramente tres señales en el intervalo de 4.96 a 5.53 ppm (análogas a las encontradas para **3a**) que podemos asignar a un ligando bipyridina desaromatizado.

La adición del primer equivalente de MeOTf a **1a** daría lugar al compuesto monometilado en el nitrógeno, análogo a **3b** y **4b**, que debido a su elevada

reactividad reaccionaría inmediatamente con otro equivalente de triflato de metilo para formar el producto catiónico final **1b** (Esquema 1.8).

El empleo de la cantidad equimolar de MeOTf no permitió aislar un único producto, sino que dio lugar a una mezcla de productos que no pudimos separar. Por el contrario, cuando la reacción de desprotonación seguida de la adición de un equivalente de MeOTf se lleva a cabo con el compuesto con fenantrolina $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{MeIm})(\text{phen})]\text{OTf}$ (**2**), se obtiene como único producto y en buen rendimiento el compuesto **2b** (Esquema 1.9).

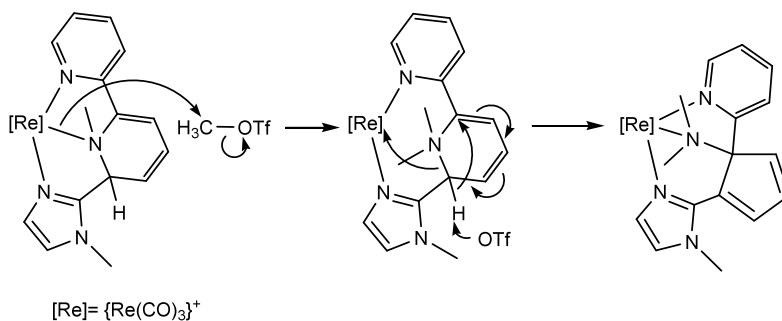


Esquema 1.9 Síntesis del compuesto 2b

El compuesto **2b** se caracterizó analíticamente (C, H, N) y sus datos espectroscópicos en disolución (IR, ^1H , ^{13}C RMN) resultaron análogos a los del compuesto **4b**, con metilo en lugar de mesitilo. Como la síntesis y caracterización de este último ya han sido comentadas detalladamente en las secciones precedentes, los datos espectroscópicos de **2b**, que se encuentran recogidos en la Parte Experimental, no los vamos a discutir.

El compuesto **2b** no reaccionó con un segundo equivalente de triflato de metilo, probablemente debido a que el anillo central de la fenantrolina constituye un impedimento para que la formación de un producto análogo a **1b** tenga lugar.

Estos resultados nos permiten proponer que el último paso en la reacción de formación de **1b** a partir de **1**, sea la reacción del intermedio monometilado con un segundo equivalente de MeOTf. Una vez dimetilado el nitrógeno, el compuesto sufriría la extracción de un ión hidrógeno con el consecuente reagrupamiento para dar lugar a la formación de **1b** (Esquema 1.10).



Esquema 1.10 Mecanismo propuesto para la formación de **1b**

La formación del compuesto **1b** supone un nuevo tipo de activación de enlaces C-N de sistemas piridínicos, pues en los escasos ejemplos que se conocen con metales de los primeros grupos de transición, la coordinación η^2 -(N,C) de la piridina es la que genera la pérdida de aromaticidad, para posteriormente evolucionar hacia el producto final.¹³⁻¹⁷ En nuestro caso, la apertura del anillo se produce por el ataque intramolecular del carbeniato, producido al desprotonar el imidazol, sobre la bipy, generando así un átomo de nitrógeno muy nucleófilo sobre el que luego se producen dos metilaciones sucesivas.

1.1.6 Reacción de los compuestos **3a** y **4a** con HOTf. Síntesis de **3c** y **4c** respectivamente.

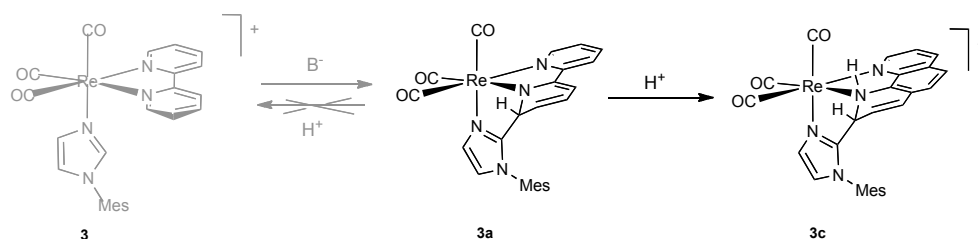
Dada la novedad de las reacciones presentadas en los apartados anteriores, nos pareció interesante comprobar si la reacción de desprotonación de los ligandos N-alquilimidazol, para dar lugar a los productos de acoplamiento, era una reacción reversible. Es decir, comprobar si la adición de un ácido generaría nuevamente los compuestos de partida, una transformación que podría estar favorecida por la rearomatización de los ligandos bipy o phen. Para tal fin, nos vimos restringidos a emplear los compuestos con mesitilimidazol (**3a** y **4a**), pues como ya hemos comentado anteriormente, con metilimidazol los complejos neutros resultantes de la desprotonación no se pudieron aislar.

La reacción del compuesto **3a** con un ligero exceso de HOTf se completa en aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente. Durante el transcurso de la misma se observa un cambio en el color de la disolución de rojo a amarillo, y el espectro de IR muestra, como era de esperar, un aumento significativo en los valores ν_{CO} , observándose a 2034 y 1918 cm^{-1} . Esta variación indica la formación

de un producto catiónico; sin embargo, no nos permite discernir en qué átomo se ha producido la protonación.

Por el contrario, el espectro de ^1H RMN es muy informativo a este respecto, y en él se observa un patrón de señales casi idéntico al observado para el compuesto catiónico **3b**. Se pueden observar ocho señales para la bipyridina y tres señales diferentes para los grupos CH_3 del mesitilo. Esto indica la falta de simetría en la molécula y la persistencia en la desaromatización de la bipy. En el espectro de ^{13}C RMN la señal más significativa es la que corresponde al carbono sp^3 , que se observa a 59.13 ppm.

Estos datos espectroscópicos nos permiten proponer que la reacción de desprotonación de **3** para formar el compuesto neutro **3a** no es reversible, y que la reacción de éste con ácido da lugar a la formación del producto **3c**, en el que la protonación tiene lugar en el nitrógeno, en lugar de regenerar el producto de partida (Esquema 1.11).



Esquema 1.11 Reacción de protonación del compuesto 3a

De la misma manera, la reacción del compuesto **4a** con HOTf da lugar, selectivamente y en buen rendimiento, al producto de protonación en el nitrógeno, **4c**. El nuevo compuesto **4c** se caracterizó mediante análisis elemental (C, H, N) y espectroscópicamente en disolución, resultando ser completamente análogo a **3c**.

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **3c** en CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal. Una representación gráfica del catión presente en la misma (como contraión se encuentra el anión triflato) se muestra en la Figura 1.6 y las distancias y ángulos de enlace más significativos se encuentran recogidos en la Tabla 1.4.

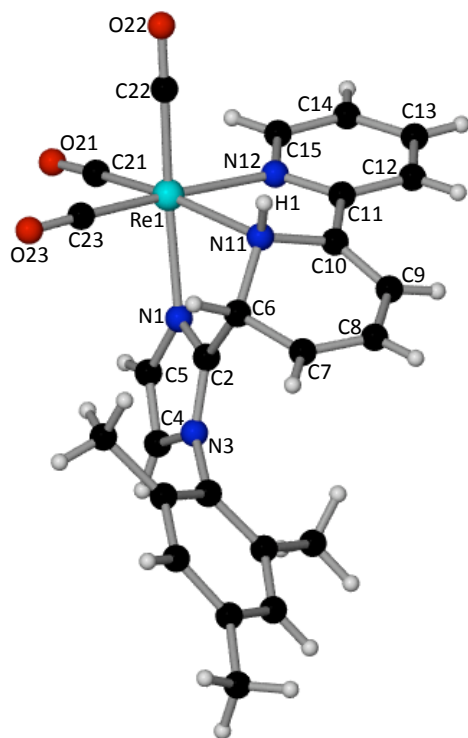


Figura 1.6 Estructura en estado sólido del catión de **3c**

Distancias de enlace (Å)			
Re1-N1	2.176(3)	C6-C2	1.498(6)
Re1-N11	2.228(3)	C6-C7	1.515(6)
Re1-N12	2.191(4)	C8-C7	1.328(7)
Re1-C21	1.916(5)	C8-C9	1.442(6)
Re1-C22	1.915(5)	C9-C10	1.339(6)
Re1-C23	1.923(5)	N11-C6	1.492(5)
C21-O21	1.156(6)	N11-C10	1.469(6)
O22-C22	1.149(6)	C11-C10	1.461(6)
O23-C23	1.144(6)	C12-C11	1.389(6)
N1-C2	1.343(5)	C12-C13	1.373(7)
N3-C2	1.339(5)	C14-C13	1.367(8)
N3-C4	1.389(5)	C15-C14	1.382(7)
N1-C5	1.379(6)	N12-C15	1.351(6)
C5-C4	1.355(6)	N12-C11	1.351(6)
N11-H1	0.88(7)		

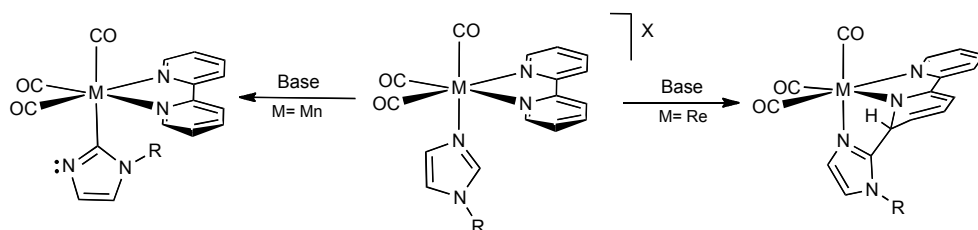
Ángulos de enlace (°)			
O21-C21-Re1	178.4(5)	N3-C2-C6	129.7(4)
O22-C22-Re1	179.5(4)	N11-C6-C7	112.1(3)
O23-C23-Re1	178.5(5)	N11-C6-C2	105.1(3)
N11-Re1-N12	76.19(14)	C7-C6-C2	115.9(4)
N11-Re1-N1	72.94(13)	C10-N11-C6	110.8(3)
N12-Re1-N1	91.11(13)	C10-N11-Re1	111.0(3)
N1-C2-N3	110.5(4)	C6-N11-Re1	109.0(2)
N1-C2-C6	119.5(4)	C6-N11-H1	110(4)
C10-N11-H1	109(4)	Re1-N11-H1	107(4)

Tabla 1.4 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **3c**

Como se observa en la Figura 1.6, la estructura en estado sólido del catión presente en **3c** es consistente con la propuesta a partir de sus datos espectroscópicos en disolución. Se observa, por tanto, que el acoplamiento entre el C2 del imidazol y el carbono *orto* de la bipy permanece inalterado, y que se mantiene la desaromatización de la bipyridina. El átomo de hidrógeno se encuentra sobre el nitrógeno N11. Cabe destacar que dicho átomo de hidrógeno no ha sido posicionado, sino refinado. La distancia Re-N11 de 2.228(3) Å, análoga a la encontrada en el compuesto **4b** (de 2.244(10) Å), es consistente con la presencia de un ligando amino y, por tanto, con la protonación de este átomo de nitrógeno.

1.2 Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-RIm})]\text{X}$ y estudio de su reactividad frente a bases fuertes.

Como se ha comentado en la Sección precedente, el comportamiento de los complejos $[\text{M}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{N-RIm})]^+$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}$) frente a bases fuertes depende en gran medida de la fortaleza del enlace $\text{M-N}(\text{imidazol})$, obteniéndose, bien la formación del complejo 2-imidazolilo (propuesto para Mn), o bien el producto de acoplamiento C-C entre el imidazol y la diimina (para Re , Esquema 1.12).

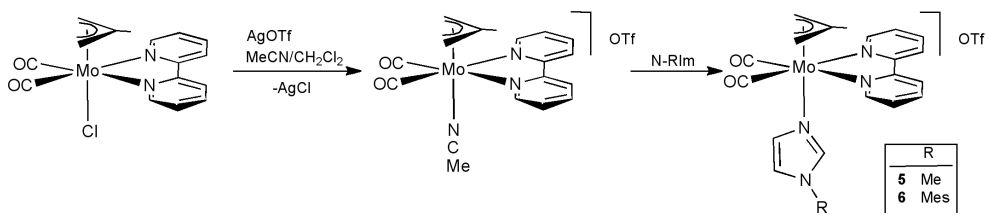


Esquema 1.12 Reactividad de los complejos $[\text{M}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{N-RIm})]^+$ frente a una base fuerte

Decidimos entonces extender nuestros estudios de desprotonación de compuestos con ligandos N -alquilimidazol a otros fragmentos organometálicos. Escogimos para tal fin, en primer lugar, compuestos de Mo(II) derivados del fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\}$.

1.2.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-RIm})]\text{X}$ (**5**, **6**).

La adición de unas gotas de acetonitrilo, sobre la mezcla equimolar de triflato de plata y $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2]^{52}$ en CH_2Cl_2 , da lugar, de manera prácticamente instantánea, a la precipitación de AgCl (insoluble en el medio de reacción) y a la formación del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{NCMe})]\text{OTf}$. La adición de la cantidad equimolar de un ligando N -alquilimidazol da lugar a la sustitución del acetonitrilo coordinado, reacción que tiene lugar fácilmente debido a la labilidad de este ligando. Se obtienen así, de una manera sencilla los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (**5**, **6**) (Esquema 1.13).

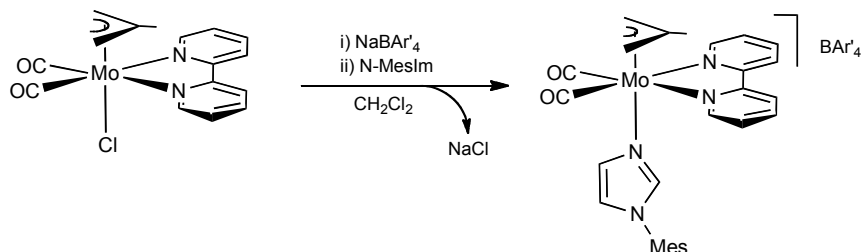


Esquema 1.13 Síntesis de los compuestos **5** y **6**

Los compuestos **5** y **6** se aislaron como sólidos microcristalinos de color rojo, y en buen rendimiento (86% para **5** y 91% para **6**). Los espectros de IR de ambos compuestos, en la región donde aparecen las bandas correspondientes a los carbonilos, muestran dos bandas anchas e intensas ($1951, 1867\text{ cm}^{-1}$ para **5** y $1954, 1869\text{ cm}^{-1}$ para **6**) características para compuestos de Mo(II) catiónicos con dos ligandos CO en disposición *cis*.

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN de los compuestos **5** y **6** muestran la existencia de un plano de simetría. Así, en los espectros de ^1H RMN se observan únicamente 4 señales para los 8 hidrógenos que posee el ligando bipy, además de las señales características de un ligando η^3 -metalilo ($\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$) estático y simétrico, y las del ligando N-alquilimidazol correspondiente. Los espectros de ^{13}C RMN de los compuestos **5** y **6** son consistentes con la simetría propuesta, de manera que, por ejemplo, se observa una única señal para los dos ligandos CO (a 225.6 ppm para **5** y 227.5 ppm para **6**) o una señal para los carbonos C1 y C3 del ligando metalilo (a 56.6 ppm para **5** y a 59.0 ppm para **6**).

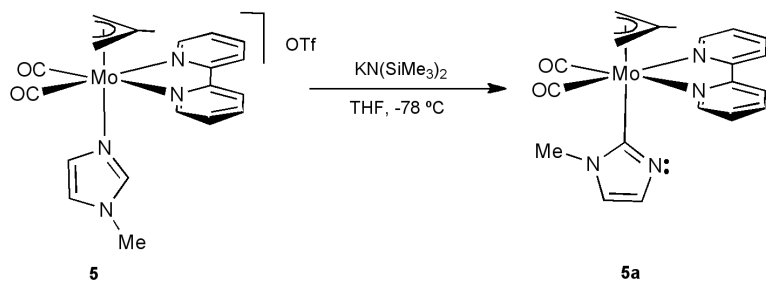
Con el fin de cristalizar algún producto de reacción, que veremos más adelante en este Capítulo, y sabiendo que el contraanión presente en la sal puede ser un factor decisivo en el proceso cristalización, decidimos preparar el compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-MesIm})]\text{BAr}'_4$ (**6'**). La adición de un equivalente de mesitilimidazol sobre una disolución de $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2]$ sobre la cual habíamos añadido anteriormente la cantidad equimolar de NaBAr'_4 , da lugar a la formación casi instantánea del producto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-MesIm})]\text{BAr}'_4$ (**6'**) (Esquema 1.14).

Esquema 1.14 Síntesis del compuesto **6'**

El espectro de IR del compuesto **6'** muestra dos bandas intensas en la zona de los carbonilos (ν 1955, 1873 cm^{-1}) similares a las encontradas para los compuestos **5** y **6**. Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN son también muy parecidos a los del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**6**), observándose en el caso del compuesto **6'** las señales características del anión BAR'_4^- .

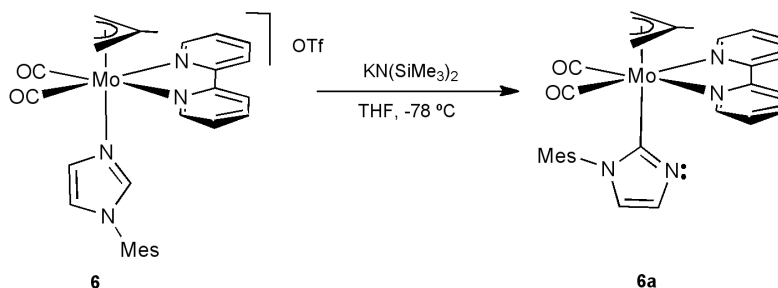
1.2.2 Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (**5**, **6**) frente a bases fuertes. Síntesis de **5a** y **6a**.

La adición de un equivalente de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ sobre una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (**5**) en THF a baja temperatura da lugar, de manera instantánea, a la desprotonación del grupo *CH* central del anillo del imidazol. Se produce así la formación del complejo **5a**, en el que el anillo heterocíclico ha experimentado una tautomerización, pasando a estar unido al metal por el carbono central en vez de por el nitrógeno (Esquema 1.15). El espectro de IR en disolución del compuesto imidazolilo **5a**, muestra dos bandas intensas a 1931 y 1851 cm^{-1} , correspondientes a los ligandos carbonilo, consistentes con la formación de un compuesto neutro.

Esquema 1.15 Síntesis del compuesto **5a**

El espectro de ^1H RMN es consistente con la formación del compuesto **5a**, observándose, además de las señales típicas de un ligando bipyridina y un ligando metalilo simétricos, dos singuletes anchos (a 6.71 y 6.38 ppm) que corresponden a los dos grupos *CH* del ligando 2-imidazolilo. Desafortunadamente el espectro de ^{13}C RMN de este compuesto, en el que se confirmaría la existencia de la unidad Mo-C, no se pudo obtener, debido a que durante el tiempo de adquisición del espectro la especie **5a** se descompuso en productos que no pudimos identificar.

La reacción de desprotonación del compuesto **6**, con un ligando N-mesitilimidazol, transcurre análogamente a como acabamos de describir para **5**, dando lugar a la formación del derivado neutro **6a** (Esquema 1.16). El espectro de IR del mismo es análogo al del compuesto **5a**, observándose una disminución significativa de los valores de ν_{CO} como consecuencia de la reacción de desprotonación.



Esquema 1.16 Síntesis del compuesto 6a

El espectro de ^1H RMN confirma la formación del compuesto **6a**, de manera que, significativamente, se observan sólo las señales de dos grupos *CH* del ligando imidazolilo, a 6.66 y 6.56 ppm. La estabilidad del compuesto **6a** es considerablemente mayor que la del derivado **5a** con un sustituyente metilo, de manera que en este caso fue posible obtener el espectro de ^{13}C RMN. En él se observa, como señal más característica, un singulete a 184.5 ppm que corresponde al carbono central del ligando imidazolilo. Este desplazamiento químico es característico del carbono carbénico de complejos NHC de Mo(II).⁵³ En el espectro de ^{13}C RMN se observa también una única señal para los dos ligandos carbonilo, a 231.3 ppm, lo que, conjuntamente con la señales de la bipy y un ligando metalilo, confirma la existencia de un plano de simetría en la molécula. La mayor estabilidad del compuesto con N-MesIm con respecto al mismo derivado con N-MeIm concuerda con los resultados obtenidos con los compuestos de fórmula $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (**1-4**) comentados en la primera parte de este

Capítulo. Como en aquellos, atribuimos esta mayor estabilidad, fundamentalmente, a dos factores: a la mayor capacidad del sustituyente arílico con respecto al alquílico para retirar densidad electrónica del anillo del imidazol, de manera que una vez desprotonado el grupo *CH* central del mismo la especie resultante será menos nucleófila y por lo tanto algo menos reactiva, y al mayor impedimento estérico que presenta el sustituyente mesitilo con respecto al metilo, proporcionando una mayor protección al ligando heterocíclico neutro resultante de la desprotonación.

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **6a** en tolueno dio lugar a la formación de cristales de color naranja, que hicieron posible la determinación estructural de este compuesto mediante difracción de rayos X de monocristal. Una representación gráfica de la estructura del compuesto **6a** se muestra en la Figura 1.7 y en la Tabla 1.5 están recogidas las distancias y ángulos más significativos.

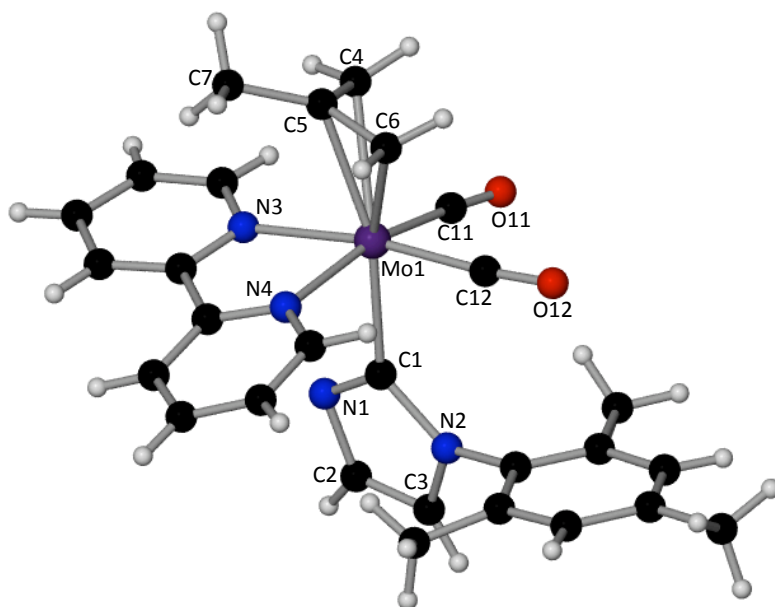


Figura 1.7
Estructura
en estado
sólido del
compuesto **6a**

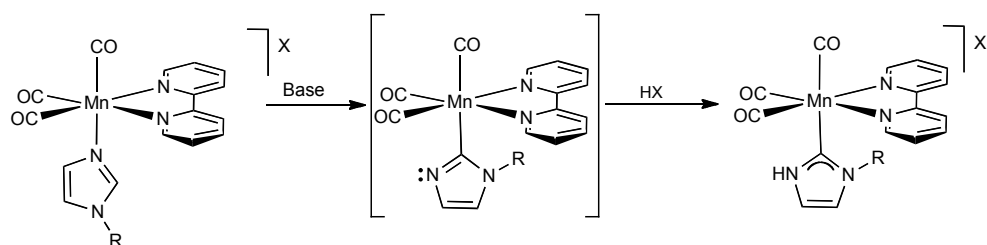
Distancias de enlace (Å)			
Mo1-C1	2.236(8)	N2-C3	1.312(9)
Mo1-N3	2.191(6)	C3-C2	1.364(10)
Mo1-N4	2.185(6)	N1-C2	1.421(9)
Mo1-C11	1.932(8)	C1-N2	1.497(9)
Mo1-C12	1.981(9)	Mo1-C4	2.441(7)
C11-O11	1.141(8)	Mo1-C5	2.354(8)
O12-C12	1.163(8)	Mo1-C6	2.276(7)
N1-C1	1.299(9)		
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Mo1	176.4(7)	C11-Mo1-C1	82.7(3)
O12-C12-Mo1	175.4(6)	C12-Mo1-C1	86.4(3)
N3-Mo1-C1	86.5(3)	N1-C1-N2	108.0(7)
N4-Mo1-C1	84.4(2)		

Tabla 1.5 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **6a**

La estructura en estado sólido del compuesto **6a** indica una geometría pseudooctaédrica alrededor del átomo de molibdeno. El ligando bipyridina se encuentra en el mismo plano que los dos carbonilos, constituyendo el plano ecuatorial de la molécula. En una de las posiciones apicales se encuentra el ligando η^3 -metalilo, con su cara abierta dirigida hacia la bisectriz de los ligandos carbonilo, situación comúnmente encontrada para este tipo de derivados. La otra posición apical, *trans* al ligando metalilo, como ya habíamos propuesto a partir de los datos espectroscópicos en disolución, la ocupa un ligando imidazol-2-ilo. La distancia de este enlace Mo1-C1 (2.236(8) Å) es similar a la encontrada en complejos NHC de Mo(II).⁵³

La formación de los compuestos **5a** y **6a** implica, por tanto, que una vez que la desprotonación ha tenido lugar, se produce una tautomerización del ligando heterocíclico que pasa de N- a C-coordinado al átomo de molibdeno. Ejemplos de este tipo de complejos con un ligando 2-imidazolilo coordinado al átomo metálico por el carbono C2, y que presentan uno de los átomos de nitrógeno sin ningún sustituyente son muy escasos.^{32,33,54} De hecho, el compuesto **6a**, conjuntamente con el compuesto [Re(CO)₃(N-MeIm)₂(C-MeIm)] (**8a**) (que se describirá en el Capítulo 2 de esta Memoria), constituyen unos de los pocos ejemplos de este tipo de derivados que han podido ser caracterizados completamente, incluyendo su

estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Este tipo de especies tienden a ser muy inestables, y han sido propuestas previamente como intermedios de reacción en los procesos de tautomerización de ligandos N-alquilimidazol a carbenos N-heterocíclicos. Así, por ejemplo, para los complejos de Mn(I), análogos a los de Re(I) comentados en la primera parte de este Capítulo, Ruiz y Perandones han propuesto un intermedio imidazolilo de este tipo para la tautomerización de un N-RIm a un NH-NHC, promovida por el empleo de una base y un ácido fuertes, de manera que tiene lugar una secuencia de reacciones desprotonación/protonación (Esquema 1.17).⁵¹

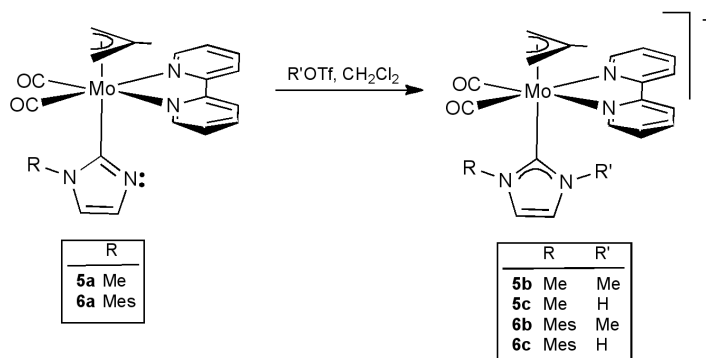


Esquema 1.17 Tautomerización de un ligando imidazol a un NH-NHC mediada por Mn(I)

1.2.3 Reacción de los compuestos **5a** y **6a** frente a electrófilos.

Como hemos comentado en la Sección precedente, los compuestos **5a** y **6a** presentan un átomo de nitrógeno al que cabe asignar un par de electrones no compartidos, y por tanto un cierto carácter básico y nucleófilo. Por ello, al estudiar la reactividad de estos compuestos nos pareció adecuado emplear reactivos electrófilos.

La reacción de estos compuestos que contienen un ligando imidazolilo con la cantidad equimolar de triflato de metilo o ácido triflico en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente, dio lugar, de manera instantánea, a los productos de metilación o protonación **5b**, **5c**, **6b** y **6c** (Esquema 1.18).

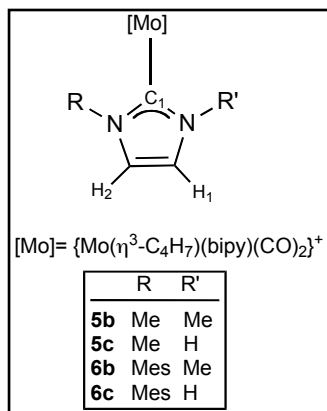


Esquema 1.18 Reactividad de los compuestos **5a** y **6a** frente a HOTf y MeOTf

Los nuevos compuestos **5b-c** y **6b-c** se caracterizaron analíticamente (C, H y N) y espectroscópicamente en disolución. Los espectros de IR de los mismos mostraron que el patrón correspondiente al fragmento *cis*-{Mo(CO)₂} se mantiene, pero la frecuencia de las bandas ν_{CO} es ahora unos 20 cm⁻¹ mayor que la de los compuestos precursores, lo que es consistente con la formación de productos catiónicos a partir de derivados neutros.

Los espectros de ¹H y ¹³C RMN de las nuevas especies están de acuerdo con la geometría propuesta en el Esquema 1.18, y son consistentes, por tanto, con la existencia de un plano de simetría, que hace equivalentes las dos mitades de la molécula en cada uno de los casos. Así, en los espectros de ¹H RMN se observan, por ejemplo, las señales típicas de los ligandos bipy y η^3 -metalilo simétricos, y en los espectros de ¹³C RMN se aprecia sólo una señal correspondiente a los dos ligandos carbonilo (ver Parte Experimental).

Indudablemente, la señal espectroscópica más característica de estos compuestos es, en el espectro de ¹³C RMN, la correspondiente al átomo de carbono C₁, unido directamente al átomo de molibdeno (Tabla 1.6). Esta señal, un singulete de baja intensidad, se observa, en todos los casos, a un desplazamiento químico similar al encontrado en la bibliografía para compuestos de Mo(II) con ligandos carbeno NHC.⁵³



	H ₁ , H ₂ (ppm)	C ₁ (ppm)
5b	6.85*	186.1
5c	6.98, 6.78	184.6
6b	7.08, 6.70	188.7
6c	7.21, 6.81	188.2

Tabla 1.6 Desplazamientos químicos de las señales más características en los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN de los compuestos **5b-c**, **6b-c**

En la Figura 1.8 se muestra una representación gráfica de la estructura en estado sólido del catión presente en **6c**, determinada por difracción de rayos X de monocristal. Los parámetros estructurales más significativos se encuentran recogidos en la Tabla 1.7.

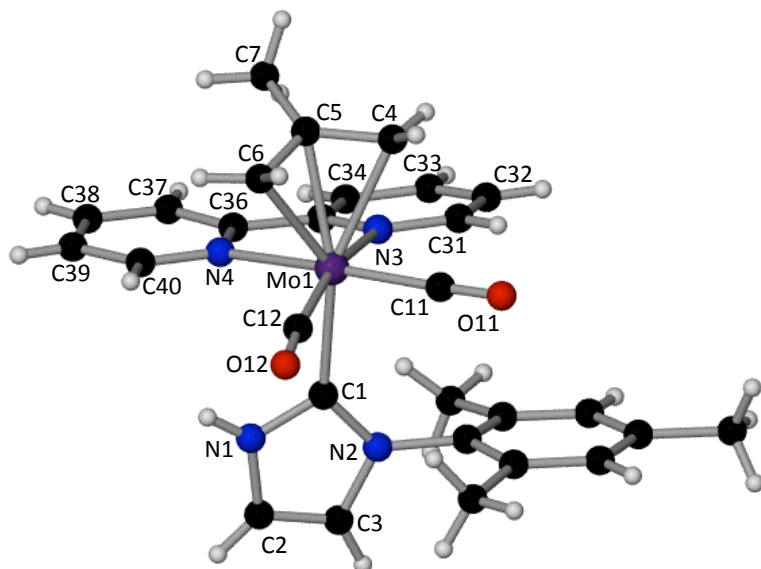


Figura 1.8
Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **6c**

* En el caso del compuesto **5b** el ligando NHC es simétrico, y por tanto en el espectro de ^1H RMN la señal correspondiente a H₁ y H₂ es un singulete que integra por dos átomos de hidrógeno.

Distancias de enlace (Å)			
Mo1-C1	2.240(4)	N2-C3	1.390(3)
Mo1-N3	2.235(2)	C3-C2	1.340(4)
Mo1-N4	2.247(2)	N1-C2	1.378(4)
Mo1-C11	1.982(3)	C1-N2	1.368(3)
Mo1-C12	1.983(3)	Mo1-C4	2.366(3)
C11-O11	1.137(4)	Mo1-C5	2.291(3)
O12-C12	1.155(4)	Mo1-C6	2.329(3)
N1-C1	1.358(4)		
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Mo1	177.2(2)	C11-Mo1-C1	95.35(10)
O12-C12-Mo1	173.9(2)	C12-Mo1-C1	82.28(11)
N3-Mo1-C1	85.15(9)	N1-C1-N2	102.9(2)
N4-Mo1-C1	85.15(9)		

Tabla 1.7 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **6c**

En la Figura 1.8 se observa que la estructura en estado sólido del complejo metálico catiónico de **6c** coincide con la deducida a partir de sus datos espectroscópicos en disolución.

La única diferencia entre los compuestos **6a** y **6c** es que el nitrógeno N1 del ligando heterocíclico derivado del imidazol se encuentre o no protonado. Así, en **6a** ese ligando es un 2-imidazolilo (nitrógeno sin sustituyentes) mientras que en **6c** es un ligando NH-NHC (nitrógeno protonado). No obstante, los datos de RMN y estructurales de ambos compuestos son muy similares, siendo, por ejemplo, las distancias Mo-C prácticamente indistinguibles: de 2.240(4) Å en **6c** y 2.236(8) Å en **6a**. En los espectros de ^{13}C RMN, el desplazamiento químico al que aparece la señal del carbono unido al átomo metálico es muy parecida (188.2 ppm para **6c** y 184.5 ppm para **6a**) lo que corrobora la gran similitud entre los ligandos imidazolilo y carbeno NH-NHC.

Al examinar las distancias y ángulos de enlace de ambos ligandos heterocíclicos, la mayor diferencia la encontramos en la deslocalización electrónica de los anillos. Al analizar las distancias C1-N1 para los compuestos **6a** y **6c** (1.299(9) Å y 1.358(4) Å respectivamente) y las distancias C1-N2 (1.497(9) Å para **6a** y 1.368(3) Å para **6c**) se observa que, en el caso del ligando imidazolilo, estas distancias están próximas a las de un doble enlace (C1-N1) y un enlace simple (C1-N2) mientras que para el ligando NHC estas dos distancias son indistinguibles, y

con un valor intermedio entre un enlace sencillo y uno doble, lo que permite proponer una mayor deslocalización electrónica en el carbeno NHC que en el ligando imidazolilo.

Por otra parte, resulta interesante la comparación de los datos estructurales del ligando NH-NHC presente en el compuesto **6c** y los del catión imidazolío formalmente precursor de esta especie. La estructura en estado sólido de dicho catión imidazolío se determinó fortuitamente en nuestro grupo de investigación, mostrándose en Apéndice 3 una representación gráfica de la misma, así como los datos estructurales más significativos.

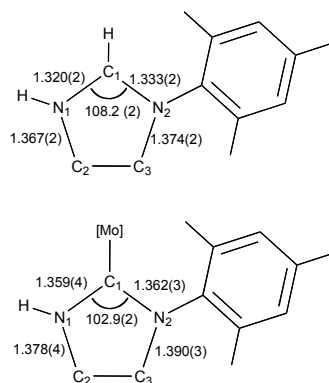


Figura 1.9 Comparación de las distancias (Å) y ángulos (°) entre el catión de **6c** y el catión mesitilimidazolío

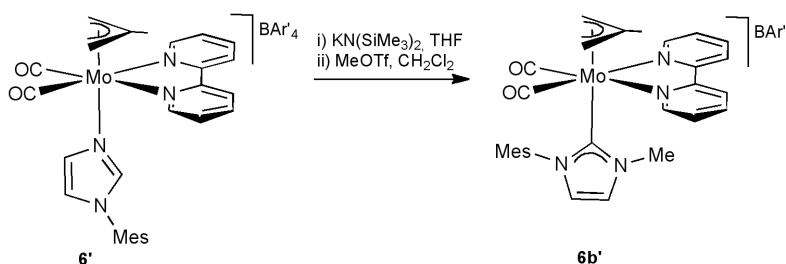
Al llevar a cabo la comparación antes mencionada (Figura 1.9), llama especialmente la atención que las variaciones más acusadas coinciden con las encontradas originalmente por Arduengo cuando analizó la estructura del primer carbeno NHC caracterizado por difracción de rayos X de monocristal y la de la sal de imidazolío precursora.³⁸ Esto es:

- la disminución del ángulo de enlace N1-C1-N2, de 108.2(2)° en el catión imidazolío a 102.9(2)° en **6c**;
- la considerable elongación de las distancias C1-N1 y C1-N2 de 1.320(2) y 1.333(2) Å en la sal de imidazolío, a 1.358(4) y 1.368(3) Å respectivamente en el ligando NH-NHC, y
- el ligero alargamiento de las distancias N1-C2 y N2-C3 al pasar de la sal de imidazolío al ligando carbeno NH-NHC.

Esto parece indicar que la coordinación del carbeno NHC al centro metálico no altera significativamente sus parámetros estructurales, aunque no podemos afirmarlo con certeza puesto que no disponemos de la estructura de rayos X del correspondiente carbeno NH-NHC libre.

Dado que no fuimos capaces de cristalizar los productos de metilación **5b** ó **6b**, decidimos emplear como producto de partida el compuesto **6'**, pues previamente en nuestro grupo de investigación habíamos encontrado que, en algunas ocasiones, el tetraarilborato BAr'_4 confiere a sus derivados una mayor cristalinidad.

En primer lugar llevamos a cabo la desprotonación del compuesto **6'** con la cantidad equimolar de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en THF a baja temperatura, y a continuación realizamos la metilación del producto resultante con MeOTf, en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente. Obtuvimos así el compuesto metilado **6b'**, análogo al compuesto **6b**, con BAr'_4 como contranión (Esquema 1.19).



Esquema 1.19 Formación del producto **6b'**

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **6b'** son análogos a los del compuesto **6b** y se encuentran recogidos en la Parte Experimental de la presente Memoria. La estructura en estado sólido de **6b'** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. Una representación gráfica del catión presente en esta sal se puede ver en la Figura 1.10 y las distancias y los ángulos más representativos de este compuesto se encuentran recogidos en la Tabla 1.8.

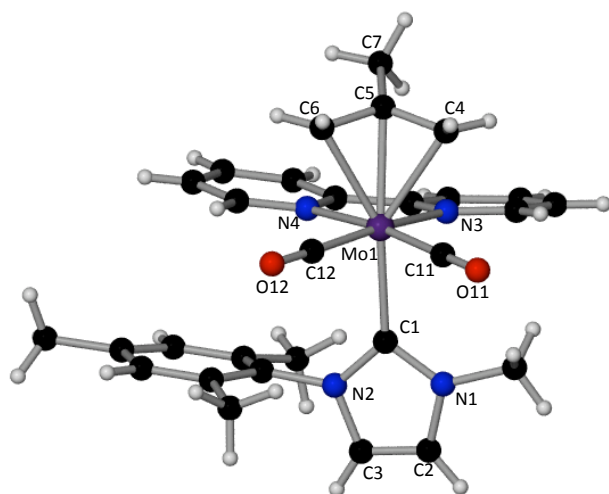


Figura 1.10 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **6b'**

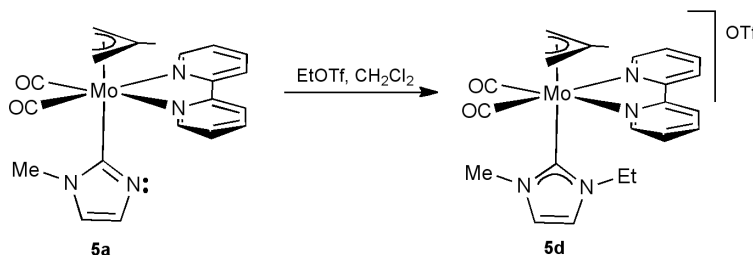
Distancias de enlace (Å)			
Mo1-C1	2.304(5)	N2-C3	1.390(6)
Mo1-N3	2.252(4)	C3-C2	1.324(7)
Mo1-N4	2.225(4)	N1-C2	1.378(6)
Mo1-C11	1.961(5)	C1-N2	1.379(6)
Mo1-C12	1.959(5)	Mo1-C4	2.343(5)
C11-O11	1.165(6)	Mo1-C5	2.294(4)
O12-C12	1.165(5)	Mo1-C6	2.362(5)
N1-C1	1.369(6)		
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Mo1	176.8(4)	C11-Mo1-C1	87.28(18)
O12-C12-Mo1	177.9(4)	C12-Mo1-C1	91.60(18)
N3-Mo1-C1	81.10(14)	N1-C1-N2	101.9(4)
N4-Mo1-C1	86.51(15)		

Tabla 1.8 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **6b'**

Como se puede ver en la Figura 1.10, la estructura en estado sólido corresponde al producto de metilación del complejo imidazolilo **6a**, de manera que presenta un ligando carbeno NHC asimétrico: con sustituyentes diferentes (metilo y mesitilo) en cada uno de sus nitrógenos. El ligando NHC se coordina al metal por

el átomo de carbono central, con una distancia Mo-C1 de 2.304(5) Å, que está en el intervalo previamente propuesto para este tipo de distancias en compuestos de Mo(II) con ligandos NHC.⁵³ Las distancias y ángulos de enlace del anillo heterocíclico de 5 miembros son muy similares a las ya comentadas para el ligando NH-NHC presente en el compuesto **6c**.

Como hemos comentado, en primer lugar obtuvimos la estructura de rayos X del compuesto NH-NHC **6c**, sin embargo nos pareció interesante determinar la estructura de algún otro complejo NHC derivado del fragmento {Mo(alilo)(CO)₂} que tuviera un sustituyente diferente de hidrógeno, debido a las limitaciones que este núcleo presenta en la técnica de difracción de rayos X de monocristal. Para lograr tal objetivo, simultáneamente al empleo del compuesto **6'** como precursor, llevamos a cabo la reacción de etilación (en lugar de metilación) del complejo imidazolilo **5a** (Esquema 1.20). La reacción tuvo lugar instantáneamente, obteniéndose el producto **5d** con buen rendimiento (86 %) y como único producto de reacción. La frecuencia de las bandas correspondientes a los carbonilos en el espectro de IR (1947, 1866 cm⁻¹) nos permite proponer la formación de un derivado catiónico, en el que la etilación se ha producido en átomo de nitrógeno sin sustituir de **5a**, dando lugar al compuesto **5d** análogo al derivado metilado **5b** (IR (ν_{CO}): 1946, 1864 cm⁻¹).



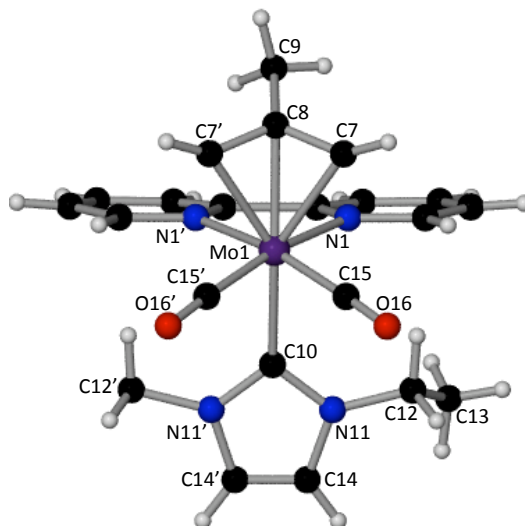
Esquema 1.20 Síntesis del producto 5d

En los espectros de RMN ¹H y ¹³C del compuesto **5d** se observa claramente la incorporación de un grupo etilo por cada fragmento {Mo(η³-alilo)(CO)₂(bipy)}, de manera que en el espectro de protón se observa un cuatriplete que integra por 2 hidrógenos a 3.91 ppm y un triplete que integra por 3 hidrógenos a 0.91 ppm. En el espectro de ¹³C las señales del sustituyente etilo son dos singuletes a 45.8 y 16.1 ppm correspondientes los grupos CH₂ y CH₃ respectivamente.

La difusión lenta de hexano en una disolución concentrada de **5d** en CH₂Cl₂ a -20°C dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal. Una

representación gráfica de la estructura del catión se muestra en la Figura 1.11, y en la Tabla 1.9 aparecen recogidos las distancias y ángulos más significativos de este compuesto.

Figura 1.11 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **5d**



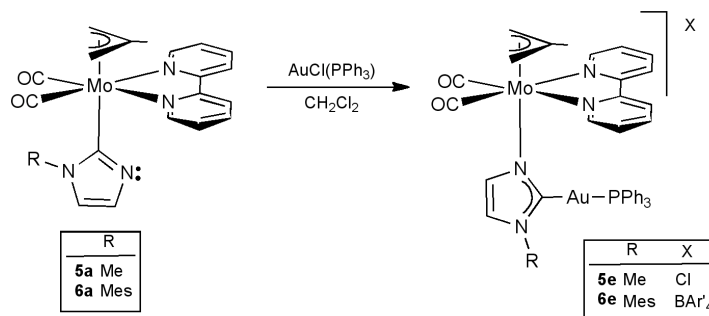
Distancias de enlace (Å)			
Mo1-N1	2.304(5)	Mo1-C10	1.959(5)
Mo1-C15	2.252(4)	C15-O16	1.165(6)
Mo1-C7	2.225(4)	C10-N11	1.369(5)
Mo1-C8	1.961(5)	N11-C14	1.390(6)
Ángulos de enlace (°)			
O16-C15-Mo1	176.8(4)	N1-Mo1-C10	81.10(14)
O15-Mo1-C10	177.9(4)	N11-C10-N11'	86.51(15)

Tabla 1.9 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **5d**

La estructura en estado sólido del complejo catiónico presente en el compuesto **5d** coincide con la deducida a partir de sus datos espectroscópicos en disolución, habiéndose producido, por tanto, la etilación en el nitrógeno que no contaba con ningún sustituyente. Aunque formalmente éste es otro ejemplo de un compuesto con un ligando NHC asimétrico, en la estructura cristalina esto no es así, puesto que existe un plano de simetría cristalográfico que hace equivalentes las dos mitades de la molécula (los átomos relacionados por este elemento de simetría se encuentran numerados en la Figura 1.12 con el mismo número y el símbolo ‘).

Esto se debe a que en el 50% de las moléculas el ligando carbeno NHC presenta la orientación que se muestra en la Figura 1.12, mientras que en el otro 50% la orientación de este ligando es la correspondiente a un giro de 180 ° (es decir, el sustituyente metilo estaría situado a la derecha y el etilo a la izquierda en una representación análoga a la mostrada en la Figura 1.12). El resultado es, por tanto, un promedio de ambas situaciones, siendo el coeficiente de ocupación del CH₃ del etilo 0.5 en cada uno de los nitrógenos.

Finalmente llevamos a cabo la reacción de los compuestos imidazolilo **5a** y **6a** con la cantidad equimolar de [AuCl(PPh₃)], obteniéndose al cabo de 30 minutos a temperatura ambiente los productos **5e** y **6e** respectivamente. (Esquema 1.21).



Esquema 1.21 Síntesis de los productos **5e** y **6e**

La espectroscopia de IR en disolución permite seguir fácilmente el transcurso de estas reacciones, pues la frecuencia de las bandas ν_{CO} experimenta, en ambos casos, un incremento de aproximadamente 20 cm⁻¹, lo que es consistente con la formación de productos catiónicos a partir de los derivados neutros **5a** y **6a**.

Los espectros de ¹H RMN de los compuestos **5e** y **6e** muestran, además de las señales características de un fragmento {Mo(η³-alilo)(CO)₂(bipy)} con un plano de simetría, un multiplete (a 7.69 ppm en el espectro de **5e** y a 6.48 ppm en el de **6e**) que integra por 15 hidrógenos y que corresponde a los tres grupos fenilo del ligando trifenilfosina. Se observan además dos singuletes (a 6.98 y 6.78 ppm para **5e** y a 7.21 y 6.78 ppm para **6e**) característicos de los dos grupos CH del ligando NHC.

En los espectros de ¹³C RMN la señal más significativa es la que asignamos al carbono carbénico. En esta ocasión se trata, en ambos casos, de un doblete de baja intensidad a 189.9 y 192.0 ppm con una constante de acoplamiento de 135 y 127 Hz para los compuestos **5e** y **6e** respectivamente. Esto permite proponer una

geometría *trans* entre dicho carbono carbénico y el átomo de fósforo de la fosfina, como se muestra en el Esquema 1.21.

Los espectros de ^{31}P RMN de ambos compuestos son consistentes con la geometría propuesta, y muestran un singulete a 41.1 ppm, siendo este desplazamiento químico muy similar al encontrado en otros compuestos del fragmento $\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}$ con ligandos carbeno NHC.⁵⁵

La estructura cristalina del compuesto **5e** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 1.12 y Tabla 1.10).

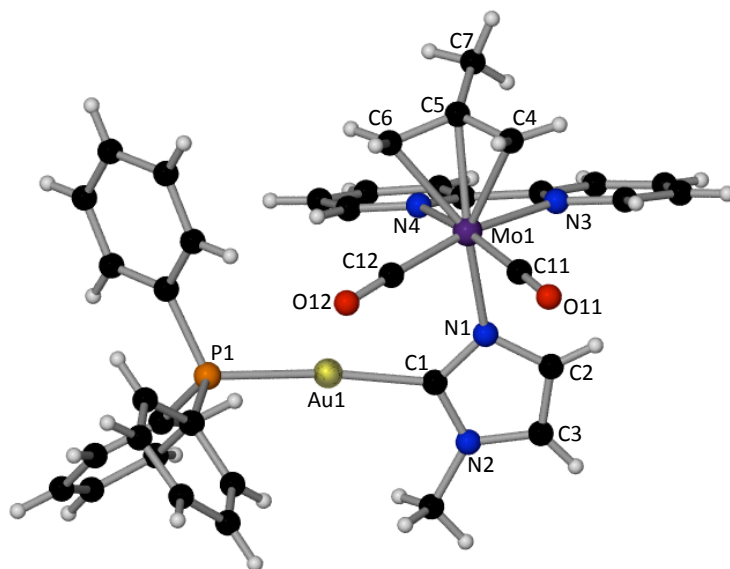


Figura 1.12 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **5e**

Distancias de enlace (Å)			
Mo1-N1	2.219(8)	C3-C2	1.357(14)
Mo1-N3	2.221(9)	N1-C2	1.388(12)
Mo1-N4	2.229(9)	C1-N2	1.359(13)
Mo1-C11	1.951(12)	Mo1-C4	2.325(11)
Mo1-C12	1.950(11)	Mo1-C5	2.256(10)
C11-O11	1.169(12)	Mo1-C6	2.344(10)
O12-C12	1.165(12)	C1-Au1	2.015(10)
N1-C1	1.360(12)	Au1-P1	2.282(3)
N2-C3	1.368(13)		

Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Mo1	178.2(10)	C11-Mo1-N1	87.4(4)
O12-C12-Mo1	177.9(9)	C12-Mo1-N1	90.3(4)
N3-Mo1-N1	79.4(3)	N1-C1-N2	106.4(9)
N4-Mo1-N1	80.4(3)	P1-Au1-C1	172.5(3)

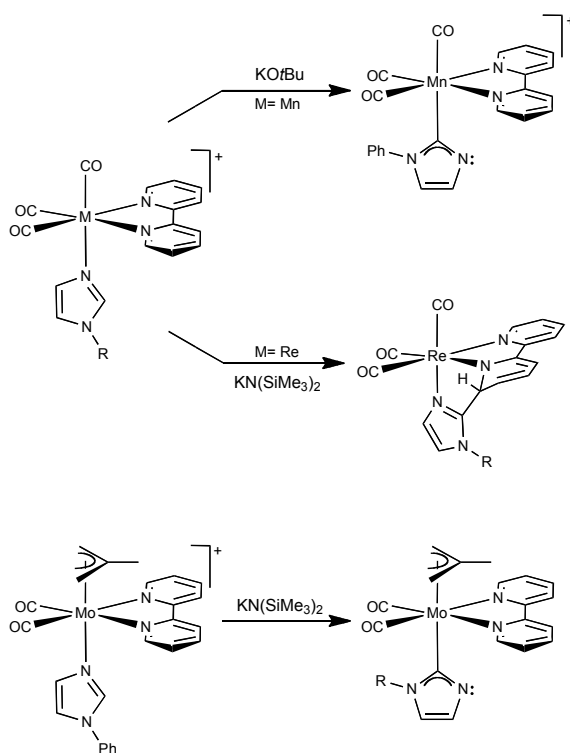
Tabla 1.10 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **5e**.

En la Figura 1.13 se observa que la estructura en estado sólido de **5e** coincide con la deducida a partir de sus datos espectroscópicos en disolución, de manera que se puede apreciar que el ligando imidazolilo se encuentra coordinado al molibdeno a través del nitrógeno y al oro por el carbono carbénico. La distancia Au1-C1, de 2.015(10) Å es muy similar a la encontrada en otros complejos NHC de Au(I),^{55,56} encontrándose el oro en un entorno de coordinación prácticamente lineal (\angle (C1-Au1-P1) = 172.5(3)°). La distancia Mo1-N1 de 2.219(8) Å es similar a la encontrada en complejos de Mo(II) con ligandos imidazol.⁵⁷

La formación de los nuevos compuestos **5e** y **6e** implica el desplazamiento del ligando cloruro de la primera esfera de coordinación del oro, y la formación de especies heterobinucleares en las que un ligando imidazolilo hace de puente entre los dos átomos metálicos. En el transcurso de la reacción se produce además una transmetalación, de manera que el imidazolilo que originalmente se encontraba coordinado al molibdeno a través del átomo de carbono central, en los productos **5e** y **6e** se encuentra N-coordinado a este metal y al átomo de oro a través del carbono carbénico. Alternativamente, los compuestos **5e** y **6e** pueden describirse como compuestos NHC de Au(I) en los que el sustituyente de uno de los nitrógenos del ligando NHC es el fragmento de molibdeno. Creemos que esta transmetalación puede deberse a que el {Au(PPh₃)}⁺ se trata de un fragmento metálico más blando que el de Mo(II) empleado, y por tanto, con mayor tendencia a formar enlaces metal-carbeno N-heterocíclico. Estos resultados experimentales están en concordancia con los estudios teóricos publicados por Crabtree y Eisenstein sobre la preferencia del ligandos imidazol a coordinarse por el carbono o por el nitrógeno en función de la naturaleza del fragmento metálico.⁴⁴

1.2.4 Estudio teórico de las reacciones de desprotonación de los complejos $[M(CO)_3(N-N)(N-RIm)]^+$ y $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(bipy)(CO)_2(N-RIm)]^+$

Como hemos discutido a lo largo de este Capítulo, la evolución de los productos de desprotonación de compuestos con ligandos N-alquilimidazol depende, en gran medida, de la naturaleza del centro metálico al que se encuentren coordinados. Así, como se muestra en el Esquema 1.22, para los compuestos $[M(CO)_3(bipy)(N-RIm)]OTf$ se ha encontrado que el producto resultante de la desprotonación del grupo CH central de uno de los imidazoles puede ser: el producto de acoplamiento de ese átomo de carbono y uno de los carbonos *orto* de la bipy (para $M = Re$), ó la formación de un ligando imidazol-2-ilo (para $M = Mn$). La extensión de estos estudios a los compuestos de molibdeno (II) de fórmula $[Mo(\eta^3\text{-alilo})(bipy)(CO)_2(N-RIm)]OTf$ ha mostrado que se comportan análogamente a los derivados de manganeso, dando lugar a la formación de los compuestos imidazolilo (Esquema 1.22).



Esquema 1.22 Reactivida de compuestos con ligandos N-alquilimidazol frente a bases fuertes

Teniendo en cuenta los resultados experimentales, nos pareció interesante llevar a cabo un estudio teórico que nos ayudara a comprender la diferencia de

comportamiento en compuestos tan parecidos. Como el resto de los cálculos computacionales de este tipo incluidos en esta Memoria, se hicieron en colaboración con el Dr. Ramón López de la Universidad de Oviedo y el Dr. Jesús Díaz de la Universidad de Extremadura.

Hemos considerado la formación de ambos tipos de compuestos, 2-imidazolilo y el producto de acoplamiento C-C, para los tres fragmentos metálicos (Mn, Re y Mo). En los mecanismos propuestos, que conducen a ambos tipos de productos, el compuesto de partida es el mismo y es el intermedio denominado como **M-I** (**Re-I**, por ejemplo para el caso de renio) y es el resultante de la desprotonación del grupo CH central de ligando N-alquilimidazol. En la Figura 1.13 se muestran los perfiles de reacción para el caso del compuesto de renio $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MeIm})]^+$. Una vez que se ha producido la desprotonación el derivado **Re-I** puede evolucionar según tres mecanismos de reacción, dos de ellos para dar lugar a la formación del complejo imidazol-2-ilo **Re-III** (rutas B y C), y el tercero conduce al producto de acoplamiento C-C **Re-IIa** (ruta A). Como se verá más adelante, la ruta C sólo se propone para el caso del renio, ya que para manganeso y molibdeno no ha sido posible localizar el estado de transición correspondiente a este mecanismo. La formación del complejo imidazolilo **Re-III** según la ruta C (el perfil energético correspondiente se muestra en verde en la Figura 1.13) tiene lugar en una sola etapa, a través de un estado de transición **Re-TSc** en el que el átomo de renio se encuentra interaccionando simultáneamente con el átomo de nitrógeno al que se encontraba unido inicialmente, y con el átomo de carbono que ha experimentado la desprotonación (con distancias de 2.44 y 2.55 Å respectivamente). El complejo **Re-III**, con un ligando imidazolilo, es 21.8 Kcal/mol más estable que el compuesto de partida **Re-I**, siendo la barrera energética de esta ruta C de 13.9 Kcal/mol.

En el caso del renio, no obstante, es más favorable la formación del producto de acoplamiento C-C. El perfil energético (ruta A de la Figura 1.13) muestra que la formación del complejo **Re-IIa** tiene lugar en una sola etapa a la que corresponde una barrera energética de tan sólo 2.1 Kcal/mol. En ella el carbono de tipo carbénico ataca nucleófilamente a uno de los carbonos *orto* de la bipyridina, dando lugar a la formación de un enlace C-C, y consecuentemente el anillo piridínico involucrado experimenta una pérdida de aromaticidad. El complejo **Re-IIa** resultante es 16.5 Kcal/mol más estable que **Re-I**, y en concordancia con los cálculos teóricos, es el que se obtiene experimentalmente.

Para los compuestos de molibdeno y manganeso la situación encontrada es similar, y en la Figura 1.14 se muestran los perfiles energéticos de reacción correspondientes a los complejos de Mo. Los perfiles correspondientes a la desprotonación del complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-RIm})]^+$ son análogos y se encuentran recogidos en el Apéndice 4 de esta Memoria.⁵⁸ Para estos metales, sin embargo, el camino de reacción más favorable es el que conduce a la formación de los complejos 2-imidazolilo, **M-IIIb**. Como se puede apreciar en la Figura 1.14

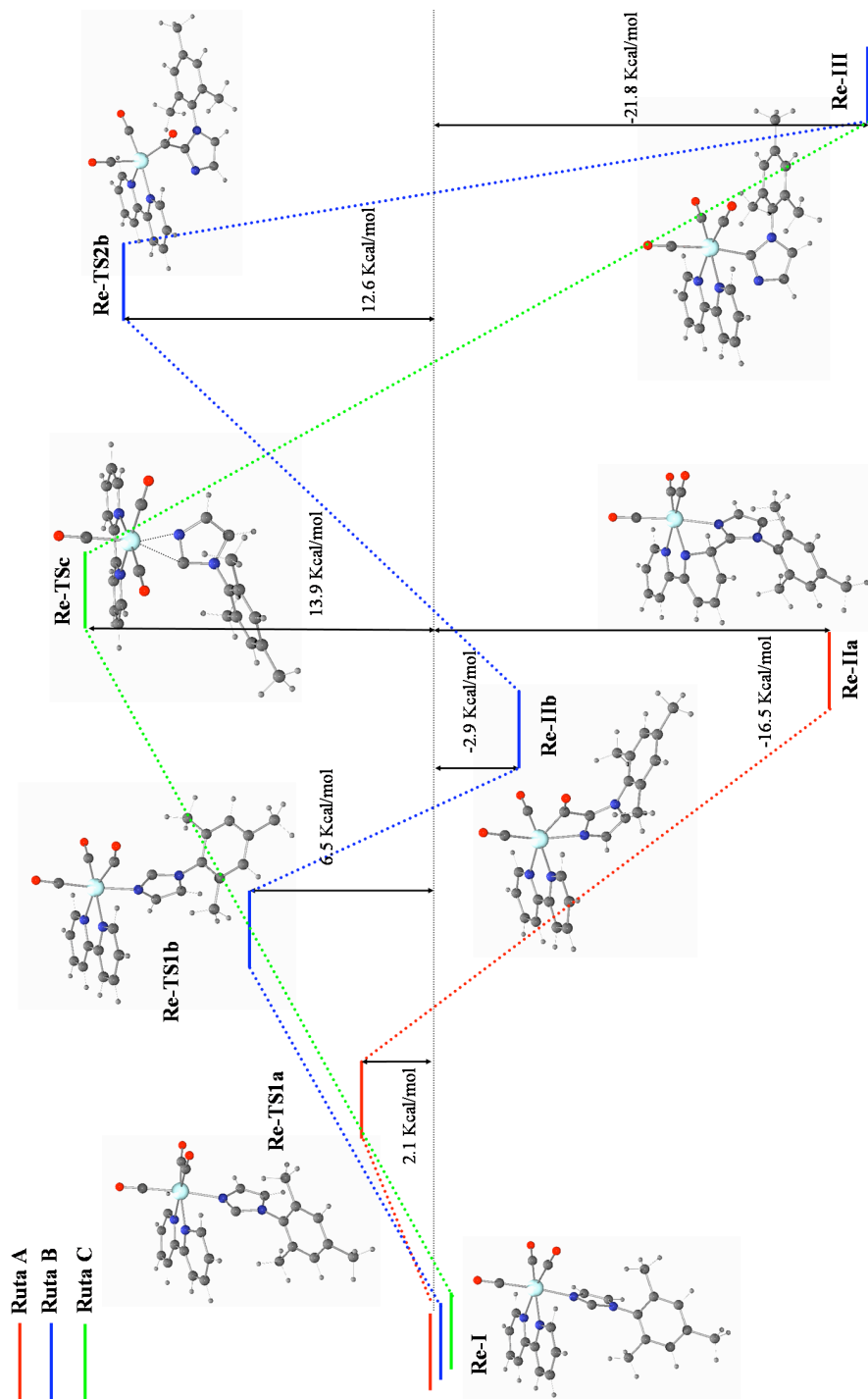


Figura 1.13 Perfiles de reacción para la evolución del producto de desprotonación de $[Re(CO)_3(bipy)(N-MesIm)]^+$

para el caso del molibdeno, la formación de estos productos tiene lugar de acuerdo a un mecanismo en dos etapas (ruta B). En la primera etapa el átomo de carbono que ha sido desprotonado ataca sobre uno de los carbonos carbonílicos (ambos se encuentran en disposición *cis*). Se produce así un acoplamiento C-C y la formación del intermedio **Mo-IIb** en el que está presente un metalaciclo de cuatro miembros. La especie **Mo-IIb** es 4.6 Kcal/mol más estable que el producto de partida **Mo-I**, y para llegar a alcanzarlo hay que superar una barrera energética de 8.0 Kcal/mol a través del estado de transición **Mo-TS1b**. La segunda etapa es la limitante, con una energía de 8.9 Kcal/mol, y en ella se completa el proceso de tautomerización del ligando imidazolilo de N- a C-coordinado. Se forma así el producto **Mo-IIIb** que es 14 Kcal/mol más estable que el compuesto de partida.

La formación del producto de acoplamiento entre el N-metilimidazol y la 2,2'-bipiridina se muestra en la ruta A de la Figura 1.14. El mecanismo es análogo al descrito en el caso del compuesto de renio, y tiene lugar en una sola etapa. La barrera energética necesaria para que se forme el producto **Mo-IIa** es sólo ligeramente superior, sin embargo, teniendo en cuenta la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción (-78 °C), esta pequeña diferencia puede que sea suficiente para que este camino resulte claramente desfavorecido. Por otro lado, la estabilidad del producto **Mo-IIa** es significativamente menor que la del complejo 2-imidazolilo **Mo-IIIb**. Al considerar ambos hechos conjuntamente creemos que claramente la ruta B está más favorecida, dando lugar al complejo resultante de la tautomerización, como de hecho, se obtiene experimentalmente.

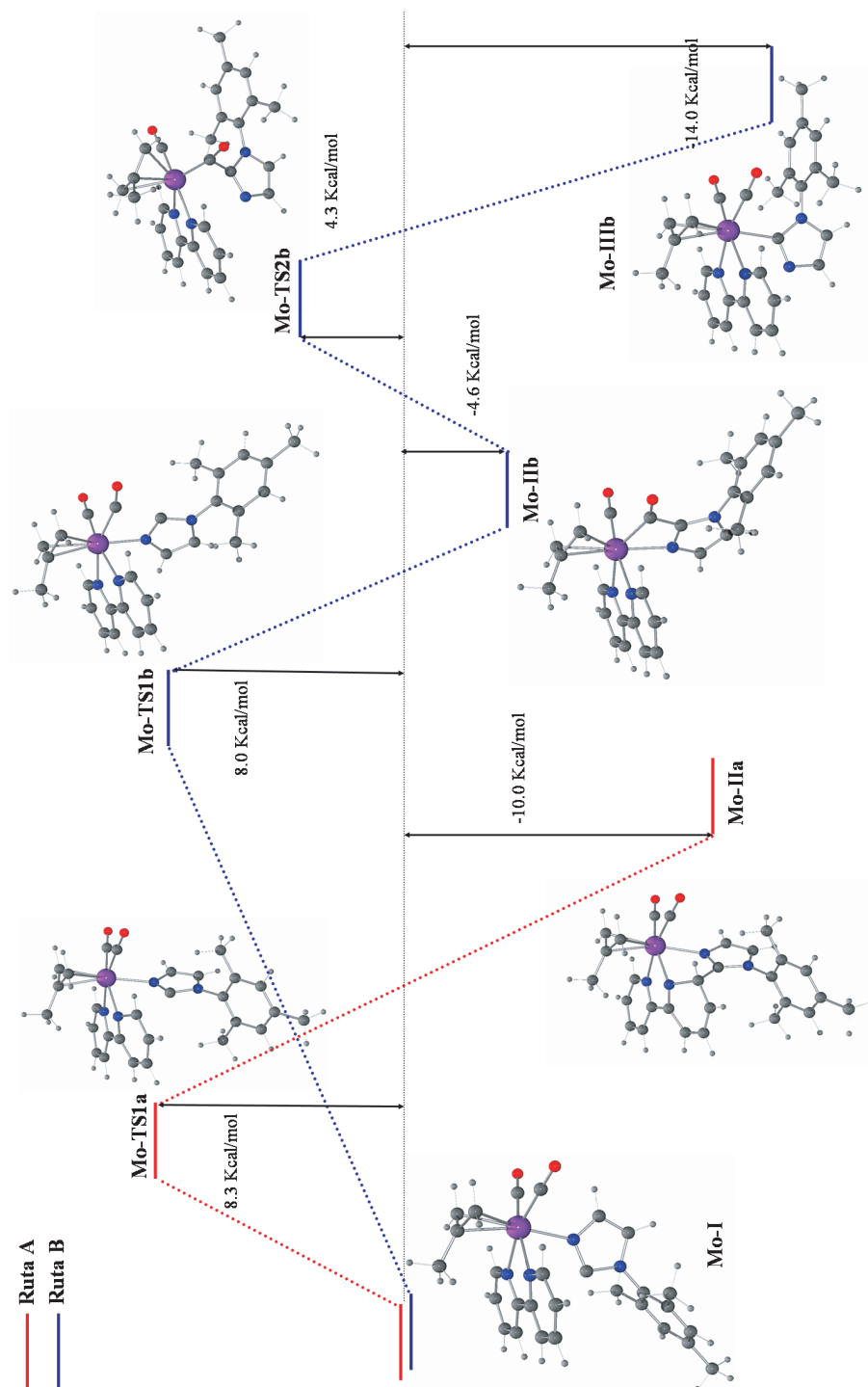


Figura 1.14 Perfiles de reacción para la evolución del producto de desprotonación de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(bipy)(CO)_2(N-MesIm)]^+$

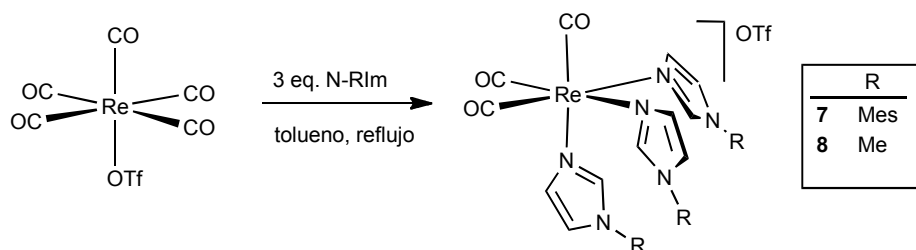
2.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]\text{X}$ y estudio de su reactividad frente a bases fuertes.

Los resultados obtenidos hasta el momento y comentados en el Capítulo 1, muestran que la naturaleza del sustituyente presente en el ligando imidazol se refleja en un cambio drástico de la reactividad del compuesto frente a una base fuerte. Decidimos entonces comprobar si pequeñas variaciones en la esfera de coordinación del metal darían lugar, igualmente, a una reactividad diferente. En primer lugar sustituimos el ligando bidentado quelato N-dador por dos ligandos monodentados también N-heterocíclicos. Estudiamos así las reacciones de desprotonación de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]\text{X}$ donde R puede ser metilo o mesitilo y el contraanión OTf o BAR^+4^- .

2.1.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]\text{OTf}$ (7, 8).

La adición de tres equivalentes de N-mesitilimidazol a una disolución del complejo $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_5]$ en tolueno, da lugar, al cabo de 5 horas a la temperatura de reflujo del disolvente, a la formación del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_3]\text{OTf}$ (7). En este compuesto, dos ligandos imidazol han sustituido a dos grupos carbonilo, mientras que el tercero ha desplazado al ligando triflato de la primera esfera de coordinación del renio (Esquema 2.1). Cabe mencionar que el procedimiento seguido para la síntesis del compuesto 7, es análogo al descrito por nuestro grupo de investigación para la síntesis del compuesto con tres ligandos N-metilimidazol, $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_3]\text{OTf}$ (compuesto 8 de la presente Memoria).⁵⁹

El compuesto 7 se obtiene en buen rendimiento y como único producto de reacción.



Esquema 2.1 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]\text{OTf}$ (7 y 8)

En el espectro de IR del compuesto 7 se observan las bandas típicas para un fragmento tricarbónico en el que los ligandos CO se encuentran en una disposición facial. Las frecuencias ν_{CO} de las mismas en THF, a 2025 y 1910 cm^{-1} , se encuentran en la región del espectro esperada para un derivado catiónico.

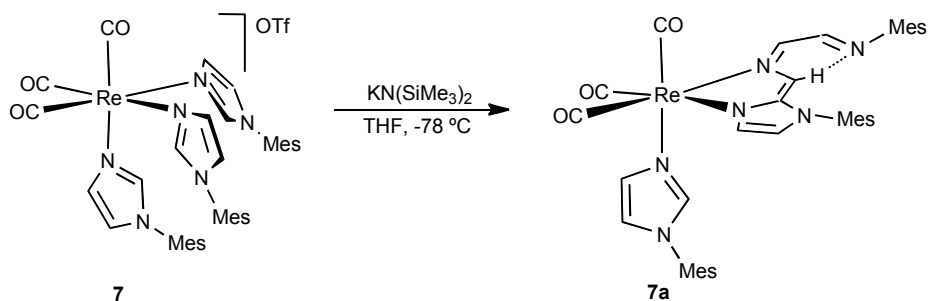
En el espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **7**, se observan tres señales a 7.75, 7.19 y 7.06 ppm, que integran cada una por tres átomos de hidrógeno, correspondientes a los tres grupos CH de los ligandos N-MesIm. Esto es consistente con la existencia de un eje C_3 en la molécula, que hace a los tres ligandos heterocíclicos equivalentes. En este espectro también se observa un singulete a 7.07 ppm que integra por 6 hidrógenos, que corresponde a los hidrógenos en posición *meta* de los grupos mesitilo, y dos singuletes a 2.38 y 2.01 ppm que integran por 9 y 18 hidrógenos respectivamente, y que asignamos a los metilos de los sustituyentes mesitilo de los imidazoles.

El espectro de ^{13}C RMN de **7** en CD_2Cl_2 es consistente con la geometría propuesta, observándose, además de las señales correspondientes a tres ligandos imidazol equivalentes, una única señal para los tres ligandos carbonilo a 194.6 ppm.

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_3]\text{OTf}$ (**8**) son análogos a los que acabamos de describir para **7** (véase Parte Experimental).

2.1.2 Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_3]\text{OTf}$ (**7**).

La adición de un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a una disolución del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_3]\text{OTf}$ (**7**) en THF a baja temperatura, origina un llamativo cambio de color, de incoloro a rojo intenso. El seguimiento de la reacción por espectroscopia de IR en la zona de carbonilos, muestra que la reacción tiene lugar de manera prácticamente instantánea. Así, en el espectro de IR de la disolución resultante, se observa que el patrón correspondiente a un fragmento *fac*-tricarbonílico se mantiene, pero las bandas ν_{CO} aparecen ahora a frecuencias considerablemente menores (pasando de 2025 y 1919 cm^{-1} a 1015, 1904 y 1895 cm^{-1}), lo que resulta coherente con la formación de un complejo neutro, **7a** (Esquema 2.2). El producto de esta reacción resultó ser estable, de manera que pudo ser aislado como un sólido rojo, que se caracterizó analíticamente (C, H, N) y espectroscópicamente en disolución.



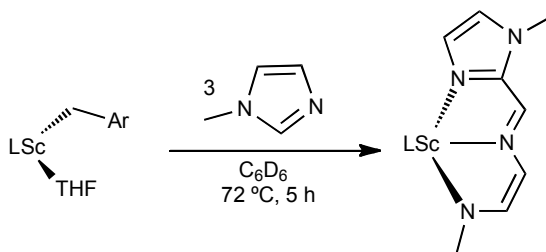
Esquema 2.2 Síntesis del compuesto **7a**

El compuesto **7a** se forma como consecuencia del ataque nucleófilo del carbanión generado al desprotonar uno de los grupos CH centrales de un N-mesitilimidazol, sobre el CH central de otro ligando N-MesIm, y de la apertura de este último.

El espectro de ^1H RMN de **7a** en CD_2Cl_2 muestra, en primer lugar, la pérdida de simetría en la molécula, de manera que se observan las señales correspondientes a tres ligandos N-mesitilimidazol asimétricos y que no son equivalentes entre sí. Así se observan, en la zona de los hidrógenos alifáticos, 8 singuletes (que integran por tres hidrógenos cada uno, excepto uno que integra por 6 hidrógenos), que corresponden a los 9 grupos metilo de los mesitilos. El espectro muestra, además, un conjunto de 8 señales para los grupos CH de los ligandos N-MesIm. Entre ellas cabe destacar la presencia de un singulete a un desplazamiento químico sorprendentemente alto, 9.29 ppm, que parece indicar que el grupo CH correspondiente podría estar implicado en la formación de un enlace de hidrógeno (ver Esquema 2.2). Por otro lado, se observan dos dobletes a 7.32 y 6.37 ppm, que integran como un hidrógeno cada uno, con una constante de acoplamiento de 3.5 Hz, patrón típico de un sustrato olefínico con una disposición *cisoides*.

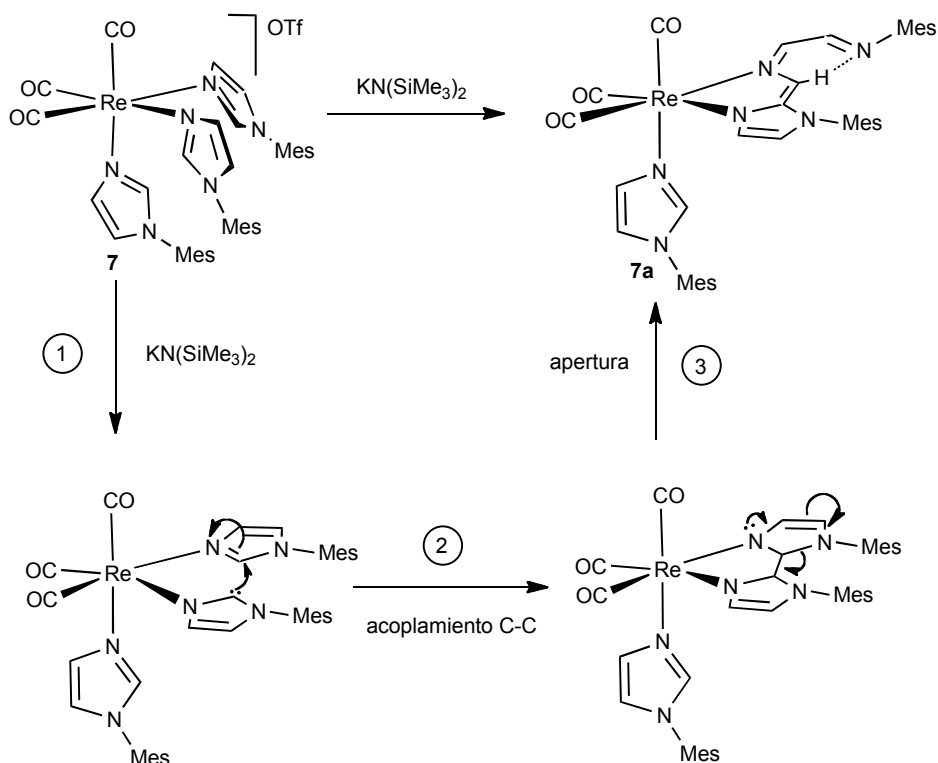
El espectro de ^{13}C RMN muestra igualmente la absoluta falta de simetría de la molécula, de manera que se observan, por ejemplo, tres singuletes de baja intensidad a 199.0, 198.0 y 195.1 ppm correspondientes a los tres ligandos carbonilo no equivalentes.

Como ya hemos comentado en la Introducción de la presente Memoria, recientemente, Carver y Diaconescu¹⁷ han publicado el primer ejemplo en el que se produce la apertura del anillo de un ligando imidazol (Esquema 2.3). En este caso, el fragmento metálico involucrado en el proceso es muy electrófilo y la reacción requiere varias horas a una temperatura de 72 °C.



Esquema 2.3 Apertura de un N-MeIm publicada por Diaconescu et al.

De acuerdo con los resultados obtenidos por estos autores, el mecanismo que proponemos para la formación del compuesto **7a** se muestra en el Esquema 2.4.

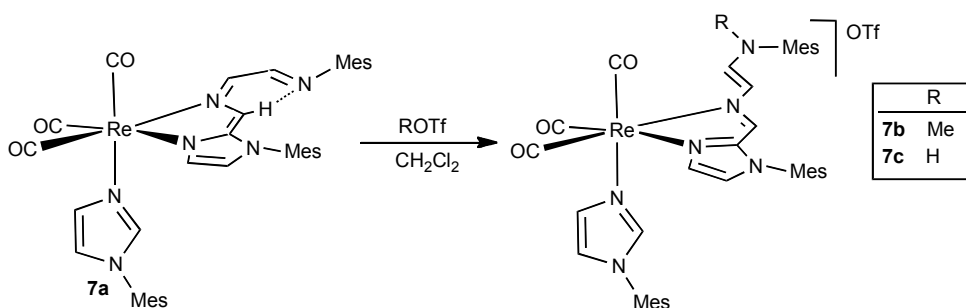


Esquema 2.4 Mecanismo propuesto para la formación del compuesto **7a**

En primer lugar, la adición de la cantidad equimolar de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ produciría la desprotonación de uno de los grupos CH centrales de un ligando N-MesIm, originando una especie de tipo carbeno NHC o de Arduengo, con la particularidad de poseer un fragmento organometálico como sustituyente en uno de sus nitrógenos (paso 1). A continuación, se formaría el producto de acoplamiento C-C (paso 2), por el ataque nucleófilo del carbono carbénico al grupo CH central de otro de los ligandos N-MesIm (ambos imidazoles son equivalentes y se encuentran en posición *cis* con respecto al primero). Esto daría lugar a un ligando bidentado quelato, que experimentaría la apertura del anillo heterocíclico que ha sido atacado, para dar lugar al producto **7a**, más estable, por presentar una mayor conjugación electrónica (paso 3). Además, el átomo de nitrógeno directamente involucrado en la apertura del anillo heterocíclico sería ahora de tipo amiduro, de manera que podría dar lugar a un enlace de hidrógeno con el grupo CH central del ligando bidentado, proporcionando así una estabilidad adicional al compuesto **7a**.

Considerando el carácter neutro del compuesto **7a** y la presencia en el mismo de un átomo de nitrógeno básico decidimos estudiar su reactividad frente a reactivos electrófilos como MeOTf y HOTf.

En la reacción del compuesto **7a** con un equivalente de HOTf ó MeOTf en CH₂Cl₂, se observa, al cabo de 30 minutos a temperatura ambiente, un cambio de color en la disolución, de rojo a amarillo. El seguimiento de la reacción por espectroscopia de IR en disolución, nos confirma que transcurrido este tiempo la reacción ha terminado, observándose un aumento significativo en la frecuencia de las bandas correspondientes a los carbonilos (de 2015, 1904 y 1895 cm⁻¹ a 2032 y 1928 cm⁻¹ para la reacción con HOTf, y 2028 y 1919 cm⁻¹ para la reacción con MeOTf). Estos valores de ν_{CO} son consistentes con la formación de los compuestos catiónicos, **7b** y **7c**, resultantes de la metilación y protonación, respectivamente, del compuesto **7a**.



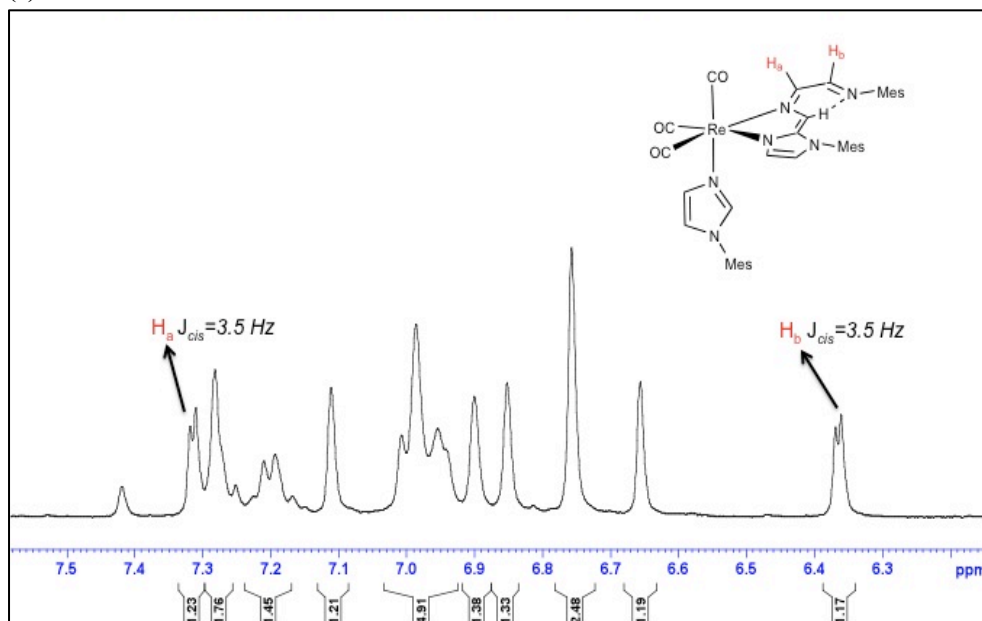
Esquema 2.5 Síntesis de los compuestos **7b** y **7c**

Los espectros de ¹H RMN de los compuestos **7b** y **7c** son análogos y están de acuerdo con que las reacciones de metilación y protonación, respectivamente, hayan tenido lugar sobre el átomo de nitrógeno de tipo amiduro de **7a**. Es decir, para ambos compuestos se observa un patrón de señales similar al observado para el compuesto **7a**, y se observan además un singulete ancho a 7.93 ppm para **7c** que asignamos al grupo NH, y un singulete que integra por tres hidrógenos a 3.40 ppm para **7b** y que atribuimos al grupo metilo del nitrógeno. El aspecto más significativo de estos espectros es, además de las señales que acabamos de comentar, que la reacción con estos electrófilos provoca un cambio en la geometría del fragmento de tipo olefinico formado por la apertura del anillo del imidazol. Así, mientras que en el compuesto **7a** el enlace de hidrógeno, entre el nitrógeno de tipo amiduro y el grupo CH central del ligando bidentado fuerza una geometría *cisoides*, siendo la constante de acoplamiento entre los hidrógenos H_a y H_b de 3.5 Hz (Figura 2.1(a)), en los productos **7b** y **7c** la constante de acoplamiento es típica de una disposición *trans*, siendo, por ejemplo en el caso del producto de metilación **7b**, de 10.7 Hz (Figura 2.1(b)).

Los datos de los espectros de ¹³C RMN en CD₂Cl₂ de los nuevos derivados **7b** y **7c** son consistentes con la geometría propuesta, análogos a los del compuesto

precursor **7a** y se encuentran recogidos en la Parte Experimental de la presente Memoria.

(a)



(b)

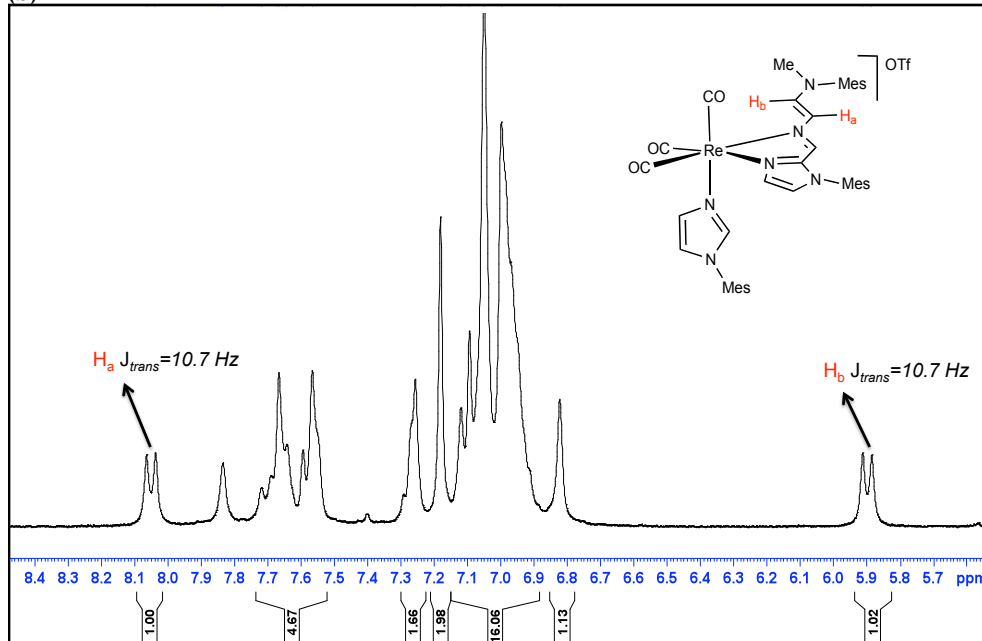
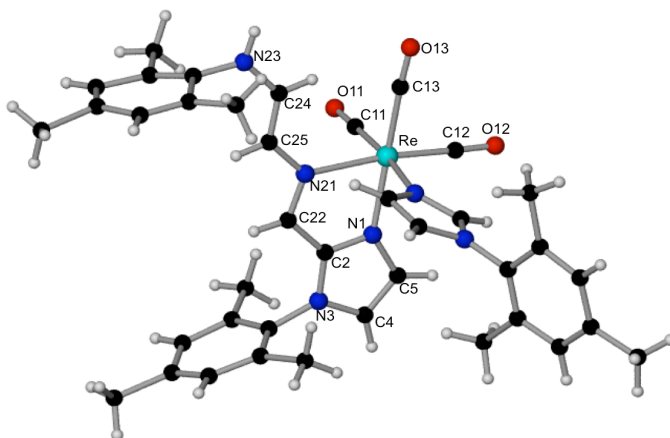


Figura 2.1 Fragmentos de los espectros de ^1H RMN (a) del compuesto **7a**; (b) del compuesto **7b**

La difusión lenta de hexano en una disolución concentrada del producto de protonación **7c**, en CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, dio lugar a la formación de cristales de color amarillo, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Los resultados indicaron que **7c** es una sal constituida por un anión triflato y un complejo metálico catiónico.



Una representación gráfica del catión se muestra en la Figura 2.2, y en la Tabla 2.1 se recogen las principales distancias y ángulos de enlace.

Figura 2.2 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **7c**

Distancias de enlace (Å)			
Re-N1	2.144(11)	N1-C5	1.376(10)
Re-N21	2.470(17)	C2-C22	1.430(9)
Re-C11	1.775(12)	N21-C22	1.311(10)
Re-C12	1.697(18)	N21-C25	1.390(9)
Re-C13	2.000(13)	C24-C25	1.329(14)
N1-C2	1.329(10)	N23-C24	1.354(12)
N3-C4	1.361(11)	C11-O11	1.154(12)
N3-C2	1.332(10)	C12-O12	1.137(12)
C4-C5	1.314(14)	C13-O13	1.128(13)
Re-N31	2.366(13)		
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re	175.3(11)	Re-N21-C25	131.3(6)
O12-C12-Re	172.2(9)	Re-N21-C22	111.8(5)
O13-C13-Re	171.1(12)	C25-N21-C22	116.1(7)
N21-C25-N24	123.7(9)	C24-N23-C26	123.6(9)
C25-C24-N23	124.0(11)	N21-C22-C2	115.9(7)

Tabla 2.1 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **7c**

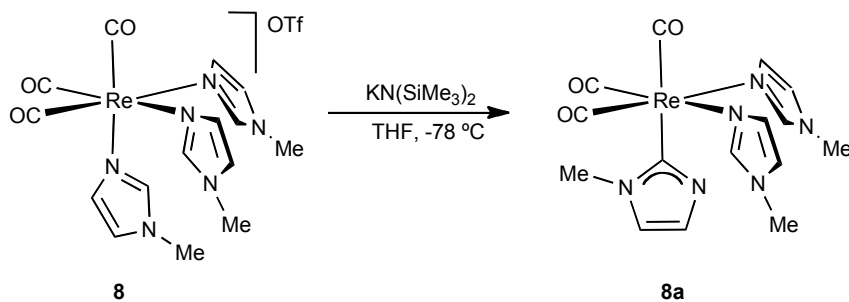
El catión de **7c** consta de un fragmento organometálico en el que el átomo de renio se encuentra en un entorno de coordinación aproximadamente octaédrico, con los tres ligandos carbonilo en disposición facial. En las otras tres posiciones de coordinación se encuentran un ligando N-metilimidazol y un ligando bidentado quelato N-dador. Este último resulta del acoplamiento C-C de dos imidazoles y la apertura de uno de ellos.

En la Figura 2.2 se observa cómo, de acuerdo con los datos espectroscópicos en disolución, la geometría del fragmento N23-C24-C25-N21 es *trans*, siendo la distancia C24-C25 de 1.329(14) Å, típica de un doble enlace carbono-carbono. La distancia Re-N1, de 2.144(11) Å, es significativamente más corta que las otras dos distancias Re-N (de 2.470(17) y 2.366(13)), lo que pone de manifiesto el aumento de la capacidad σ -dadora del ligando N-MesIm como consecuencia de su desprotonación.

2.1.3 Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_3]\text{OTf}$ (**8**).

Como ya se ha comentado en el Capítulo 1 de esta Memoria, hemos encontrado que la naturaleza del sustituyente alquilo del imidazol es crucial en la reactividad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (R = Mes, Me) frente a bases fuertes.⁵⁰ En concreto, cuando en estos derivados el N-alquilimidazol presente es el N-MeIm, la elevada reactividad del producto de desprotonación da lugar a la ruptura de un enlace C-N aromático de uno de los anillos de la bipy, reacción que no contaba con precedentes bibliográficos. Por este motivo, nos pareció adecuado estudiar, a continuación, la reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_3]\text{OTf}$ (**8**) frente a una base fuerte.

La adición de un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ sobre una disolución de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_3]\text{OTf}$ (**8**) en THF, a -78 °C, da lugar al cabo de 30 minutos, a un cambio de color en la disolución que va de incoloro a naranja. Transcurrido este tiempo, el espectro de IR muestra que la reacción ha concluido, y la variación hacia frecuencias más bajas de las bandas correspondientes a los carbonilos, indica la formación de una nueva especie neutra **8a**. La frecuencia de las bandas ν_{CO} del compuesto **8a**, a 1999 y 1878 cm^{-1} , es considerablemente más baja que la encontrada para el producto de desprotonación análogo con ligandos N-MesIm **7a** (a 2015, 1904 y 1895 cm^{-1}), lo que parece indicar la formación de un ligando con una mayor capacidad σ -dadora, como es un ligando imidazol-2-ilo coordinado por el átomo de carbono (Esquema 2.6).



Esquema 2.6 Reactividad de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_3]\text{OTf}$ (**8**) frente a $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$

El espectro de ^1H RMN del compuesto **8a** en CD_2Cl_2 , confirmó la diferente reactividad de los compuestos **7** y **8** frente a bases fuertes. Así, en primer lugar, se aprecia la existencia de un plano de simetría en la molécula, de manera que se observan tres señales a 8.38, 7.14 y 6.80 ppm que integran, cada una de ellas, por 2 átomos de hidrógeno, y que corresponden a dos ligandos N-metilimidazol equivalentes. Se observan también dos singuletes a un desplazamiento químico muy similar (a 6.96 y 6.94 ppm) y que asignamos a los dos grupos CH del ligando imidazolilo formado. Para los tres grupos metilo presentes en la molécula se observan dos singuletes, uno que integra por 6 átomos de hidrógeno, a 3.65 ppm y que corresponde a los dos ligandos N-MeIm, y otro a 3.78 ppm y que asignamos al CH_3 del imidazolilo (Figura 2.3).

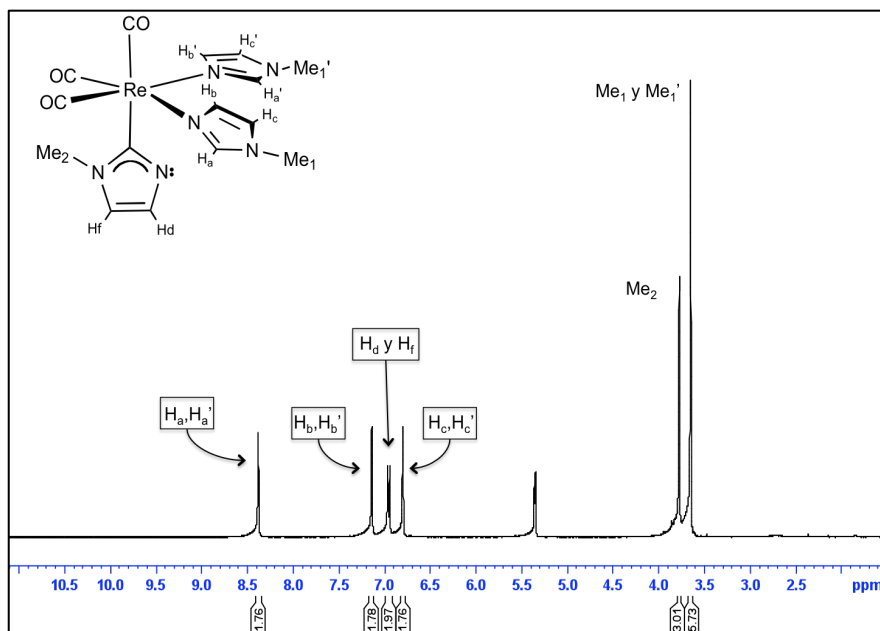


Figura 2.3 Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **8a**

El espectro de ^{13}C RMN de **8a** es consistente con la geometría descrita anteriormente, observándose las señales de dos ligandos N-MeIm equivalentes y las del ligando imidazolilo. Entre las señales correspondientes a este último se observa claramente la más característica, que es un singulete de baja intensidad a 182.4 ppm, que atribuimos al carbono de tipo carbénico unido al átomo de renio. Para los ligandos carbonilo se observan dos señales, una de doble intensidad que la otra, a 202.1 y 199.3 ppm.

En la Figura 2.4 se muestra una representación gráfica de la estructura en estado sólido del compuesto **8a**, determinada por difracción de rayos X de monocristal. Los parámetros estructurales más significativos se encuentran recogidos en la Tabla 2.2.

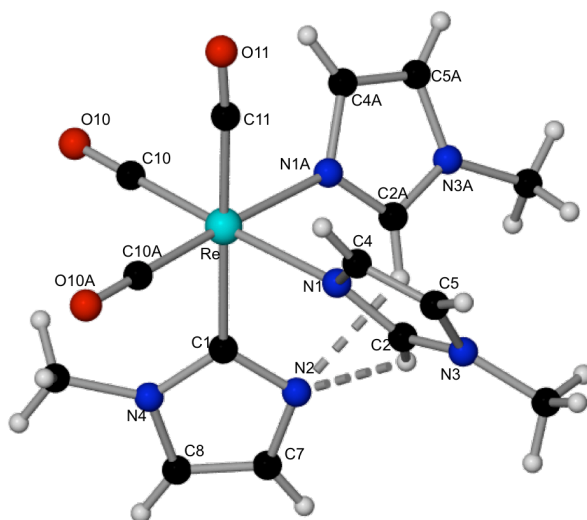


Figura 2.4 Estructura en estado sólido del compuesto **8a**

Distancias de enlace (Å)			
Re-N1	2.208(4)	C1-N2	1.359(8)
Re-C1	2.190(7)	C1-N4	1.387(9)
Re-C11	1.958(7)	N2-C7	1.368(9)
Re-C10	1.901(5)	C7-C8	1.354(11)
N1-C2	1.335(6)	N4-C8	1.379(9)
N1-C4	1.388(6)	C11-O11	1.153(8)
N3-C2	1.345(6)	C10-O10	1.161(6)
C4-C5	1.354(7)	N2...H-C2	3.005
N3-C5	1.375(6)		

Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re	176.1(6)	Re-C1-N4	127.0(4)
O10-C10-Re	179.4(4)	Re-C1-N2	126.1(5)
N2···H-C2	131.1	N2-C1-N4	106.9(6)

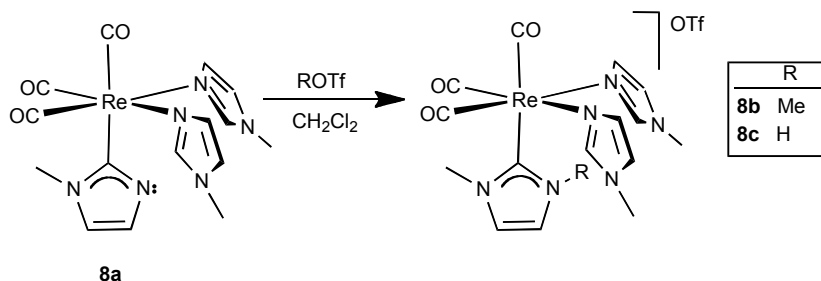
Tabla 2.2 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **8a**.

Como se puede ver en la Figura 2.4, la estructura en estado sólido del compuesto **8a** coincide con la deducida a partir de sus datos espectroscópicos en disolución. En ella se puede observar que el átomo de renio se encuentra en una geometría pseudooctaédrica, con tres carbonilos en disposición facial, dos ligandos N-metilimidazol y un ligando imidazol-2-ilo. Este último se encuentra coordinado al Re por el átomo de carbono central y tiene un átomo de nitrógeno sin ningún sustituyente (N2). La distancia Re-C1 de 2.190(7) Å, es relativamente corta, como es de esperar para un ligando muy σ -dador, como un imidazolilo. La estructura en estado sólido del compuesto **8a** presenta un plano de simetría cristalográfico, que contiene el átomo de renio, el CO en posición axial (C11-O11) y el ligando imidazolilo. Este plano divide la molécula en dos mitades equivalentes, de manera que un ligando imidazol y un carbonilo se generan por simetría de los otros dos, presentando, por tanto, parámetros geométricos idénticos. En la estructura cristalina de **8a** se observa la existencia de dos enlaces de hidrógeno relativamente fuertes entre los grupos CH centrales de los ligandos imidazol y el átomo de nitrógeno sin sustituir del imidazolilo [$d(\text{N2} \cdots \text{H-C2})$ 3.005 Å, $\angle(\text{N2} \cdots \text{H-C2})$ 131.1 °], que conferirán una mayor estabilidad al compuesto.

La formación del ligando imidazolilo, presente en el compuesto **8a**, a partir de un ligando N-metilimidazol implica que una vez se ha desprotonado el grupo CH central del N-MeIm, éste pasa a coordinarse al fragmento metálico por el átomo de carbono en lugar de por el nitrógeno.

Los complejos de este tipo, con un ligando imidazolilo, unido al metal por el átomo de carbono C-2 y con uno de sus nitrógenos sin sustituyentes, son muy escasos.^{32,33,54} Cabe mencionar que el compuesto **8a** es uno de los primeros ejemplos, conjuntamente con el compuesto **6a** de la presente Memoria, en los que se ha conseguido aislar y caracterizar un complejo que contiene un ligando de este tipo, incluyendo su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal. Este tipo de compuestos habían sido propuestos como intermedios en la tautomerización de ligandos N-heterocíclicos a carbenos NHC.⁵¹

La reacción del derivado neutro **8a** con la cantidad equimolar de triflato de metilo o ácido triflico en CH_2Cl_2 , a temperatura ambiente, da lugar instantáneamente a la formación de los compuestos **8b** y **8c** respectivamente (Esquema 2.7). El aumento de los valores de ν_{CO} , aproximadamente 20 cm^{-1} , en los espectros de IR, indica la formación de dos nuevas especies catiónicas.



*Esquema 2.7 Síntesis de los compuestos **8b** y **8c***

Si se tiene en cuenta la transformación global de **8** en **8c**, puede considerarse que es formalmente una reacción de tautomerización de un ligando imidazol a un carbeno NHC promovida por una base fuerte. En este caso además, el compuesto **8a** resultó ser un intermedio lo suficientemente estable para ser aislado y caracterizado.

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **8c** en CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, dio lugar a la formación de cristales amarillos, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural por difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 2.5 se muestra una representación gráfica del catión presente en el compuesto **8c** y en la Tabla 2.3 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

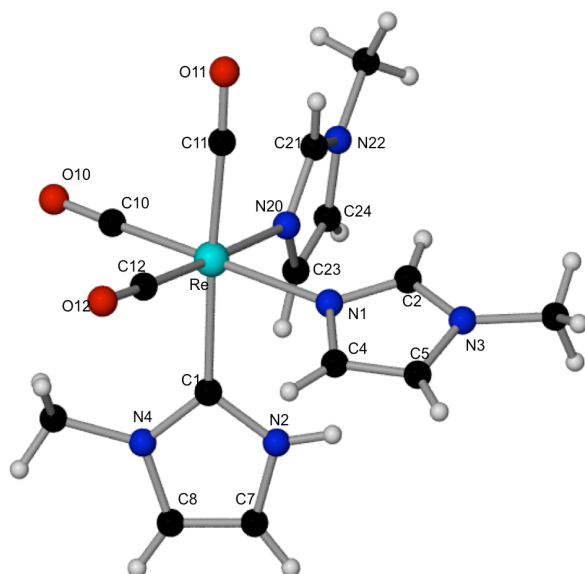


Figura 2.5 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **8c**

Distancias de enlace (Å)			
Re-N1	2.216(4)	N3-C2	1.355(7)
Re-C1	2.191(5)	N3-C5	1.355(7)
Re-N20	2.196(4)	C1-N2	1.353(7)
Re-C11	1.945(6)	C1-N4	1.358(6)
Re-C10	1.916(6)	N2-C7	1.382(7)
Re-C12	1.916(6)	C7-C8	1.336(8)
C4-C5	1.358(7)	N4-C8	1.386(7)
N1-C2	1.326(6)	C11-O11	1.153(8)
N1-C4	1.377(7)	C10-O10	1.161(6)
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re	177.0(5)	Re-C1-N4	131.0(4)
O10-C10-Re	178.5(5)	Re-C1-N2	125.3(3)
O12-C12-Re	178.4(5)	N2-C1-N4	103.6(4)

Tabla 2.3 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **8c**

La estructura del catión del compuesto **8c** se diferencia de la del compuesto **8a** (mostrada en la Figura 2.4) en el átomo de hidrógeno del nitrógeno N2 del ligando imidazolilo. Ambos ligandos, el NH-NHC del compuesto **8c** y el 2-imidazolilo de **8a**, presentan una gran similitud, siendo indistinguibles, por ejemplo, las dos distancias Re-C1 (Figura 2.6). El resto de los datos estructurales

muestra además un elevado grado de deslocalización electrónica para ambos ligandos heterocíclicos.

La mayor diferencia se observa en la orientación de los ligandos N-MeIm: mientras que en la estructura de **8a** los grupos CH centrales se disponen hacia el nitrógeno N2, para dar lugar a la formación de dos enlaces de hidrógeno, en la estructura de **8c** se puede observar cómo estos grupos divergen del grupo NH. En el compuesto **8c** la distancia Re-C11 (1.945(6) Å) es considerablemente más larga que las otras dos distancias Re-CO (de 1.916(6) Å en ambos casos), lo que se puede atribuir a la gran influencia *trans* del ligando NHC. Este efecto ha sido previamente encontrado en otros compuestos con ligandos NHC.^{54c,60a} Como la principal diferencia entre los complejos metálicos de **8a** y **8c** es la presencia o no de un hidrógeno sobre el nitrógeno N2, y dada la limitación de la técnica de difracción de rayos X de monocristal para determinar la posición de los átomos de hidrógeno, en colaboración con el Dr. Amador Menéndez-Velázquez se llevó a cabo un análisis topológico de la laplaciana de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho$) obtenida a partir de los mapas de Fourier. Este estudio puso de manifiesto que en el compuesto **8a** existe, en el plano del anillo heterocíclico, un par de electrones libre sobre el átomo de nitrógeno N2, mientras que en **8c** este par de electrones se encuentra compartido, formando el enlace N-H.

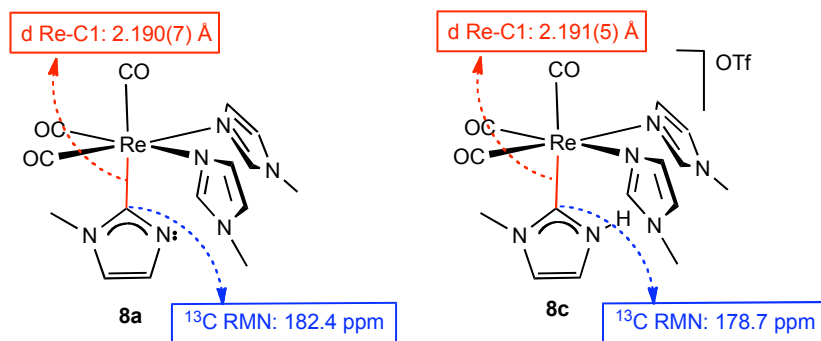


Figura 2.6 Comparación de los compuestos **8a** y **8c**

Los datos de RMN en disolución (¹H y ¹³C RMN) del compuesto **8c** son consistentes con la estructura encontrada en estado sólido. Así, en el espectro de ¹H RMN en CD₂Cl₂ se observa un patrón de señales similar al del compuesto neutro **8a**. En él se aprecian tres señales, a 7.50, 7.03 y 6.99 ppm, que integran cada una por 2 hidrógenos, correspondientes a los dos ligandos N-MeIm equivalentes. Se observan también dos singuletes a 7.16 y 7.02 ppm que asignamos a los dos grupos CH del ligando NHC. La señal más significativa de este espectro es un singlete

ancho y de baja intensidad, a 10.59 ppm que asignamos al grupo NH del carbeno N-heterocíclico.

El espectro de ^{13}C RMN también es consistente con la existencia de un plano de simetría en la molécula, y, análogo al espectro de ^{13}C RMN del compuesto **8a**. La señal más característica, que corresponde al C carbénico del ligando NHC, se observa a 178.7 ppm. Este desplazamiento químico es muy parecido al observado para el compuesto **8a** (Figura 2.6), lo que pone de manifiesto una vez más, la similitud entre el ligando 2-imidazolilo y un ligando NHC.

Los datos espectroscópicos en disolución del producto **8b** resultante de la metilación de **8a**, son muy similares a los encontrados para el compuesto **8c**, con la salvedad de que en este caso el ligando NHC es simétrico (presenta un grupo metilo en cada nitrógeno). En el espectro de ^1H RMN la señal más significativa es, por tanto, un singulete, que integra por 6 hidrógenos, a un desplazamiento químico de 3.41 ppm, y que asignamos a los dos metilos equivalentes del ligando NHC (Figura 2.7).

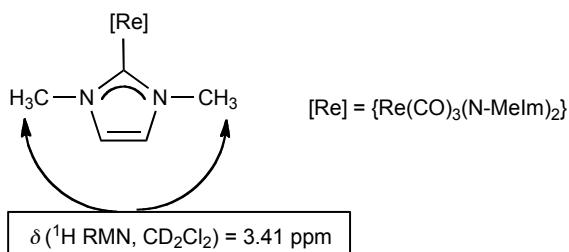


Figura 2.7 Desplazamiento químico de los dos metilos del ligando NHC de **8b**

Cabe mencionar que los ejemplos de compuestos de Re(I) con ligandos carbeno NHC son escasos,⁶⁰ y la mayoría de los ejemplos conocidos se prepararon por ciclación de una fosfinimina coordinada al metal, publicada por primera vez por Liu y colaboradores en 1996.⁵⁶

En la Figura 2.8 se puede ver una representación gráfica de la estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **8b**. Las distancias y ángulos más representativos se encuentran recogidos en la Tabla 2.4.

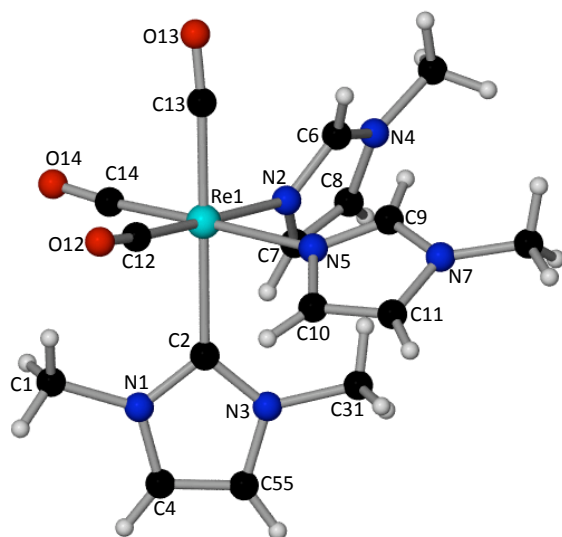


Figura 2.8 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **8b**

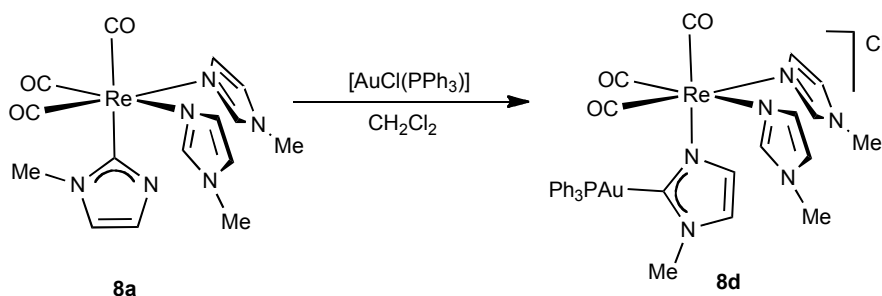
Distancias de enlace (Å)			
Re-N2	2.20(2)	N3-C2	1.34(3)
Re-C2	2.24(2)	N3-C55	1.35(3)
Re-N5	2.21(2)	C12-O12	1.14(3)
Re-C12	1.90(2)	C13-O13	1.11(4)
Re-C13	1.96(3)	C14-O14	1.10(3)
Re-C14	1.97(4)	N1-C2	1.35(3)
C4-C55	1.36(4)	N1-C4	1.33(4)
Ángulos de enlace (°)			
O12-C12-Re	175(2)	Re-C2-N1	127.2(17)
O13-C13-Re	173(3)	Re-C2-N3	130.9(17)
O14-C14-Re	171(4)	N1-C2-N3	102(2)

Tabla 2.4 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **8b**

En la Figura 2.8 observamos como la conectividad propuesta a partir de los datos espectroscópicos en disolución coincide con la encontrada en estado sólido. La distancia Re-C2 de 2.24(2) es similar a las observadas para el compuesto neutro con el ligando imidazolilo **8a** y el compuesto catiónico con el ligando NH-NHC **8c**. El resto de parámetros estructurales (distancias y ángulos) del ligando carbeno NHC muestran la deslocalización electrónica del mismo, como ya ocurría para los compuestos comentados anteriormente (**8a** y **8c**).

Decidimos continuar nuestro estudio empleando otros electrófilos sustancialmente diferentes a los anteriores. Empleamos, en concreto, algunos fragmentos metálicos con carácter electrófilo, de manera que, de tener lugar la reacción, el producto resultante sería un complejo carbeno NHC bimetálico.

La adición de un equivalente de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ sobre una disolución del compuesto **8a** en CH_2Cl_2 , dio lugar a la formación del compuesto catiónico **8d**, al cabo de aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente (Esquema 2.8). El espectro de IR en disolución en la zona de los carbonilos es coherente con la existencia de una nueva especie catiónica, al variar las bandas ν_{CO} de 1999 y 1978 cm^{-1} en **8a** a 2017 y 1892 cm^{-1} en **8d**.



Esquema 2.8 Reacción de **8a** con $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$

El espectro de ^1H RMN de **8d** en CD_2Cl_2 indica, como ya ocurría en el precursor, la existencia de un plano de simetría en la molécula, que hace equivalentes a los dos N-metilimidazoles. Se observa además un multiplete centrado a 7.54 ppm que integra como 15 átomos de hidrógeno, indicando así la incorporación de un fragmento $\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}$ por cada fragmento de renio. Se pueden ver, también, las dos señales correspondientes a los grupos CH del ligando NHC.

El espectro de ^{13}C RMN muestra las señales correspondientes a un fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2\}$ en el que existe un plano de simetría, análogas a las comentadas para los compuestos **8a-c**. Más significativamente, se observa un doblete de baja intensidad a 194.0 ppm que asignamos al carbono carbénico, que se acopla con el átomo de fósforo de la fosfina. La constante de acoplamiento, de 135.6 Hz, es consistente con una disposición *trans* a través de dos enlaces de estos dos átomos. Tanto el desplazamiento químico de esta señal (a campo muy bajo), como la multiplicidad de la misma son consistentes con una reacción de transmetalación, de manera que en **8d** el ligando NHC está unido por el átomo de carbono al oro y por el nitrógeno al renio.

El espectro de ^{31}P RMN de **8d** muestra un singlete a 41.3 ppm, desplazamiento químico similar al encontrado para otros compuestos NHC con este fragmento de Au(I).⁵⁵

La estructura en estado sólido del compuesto **8d** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 2.9 se muestra una representación gráfica de la misma y los parámetros estructurales más significativos se encuentran recogidos en la Tabla 2.5.

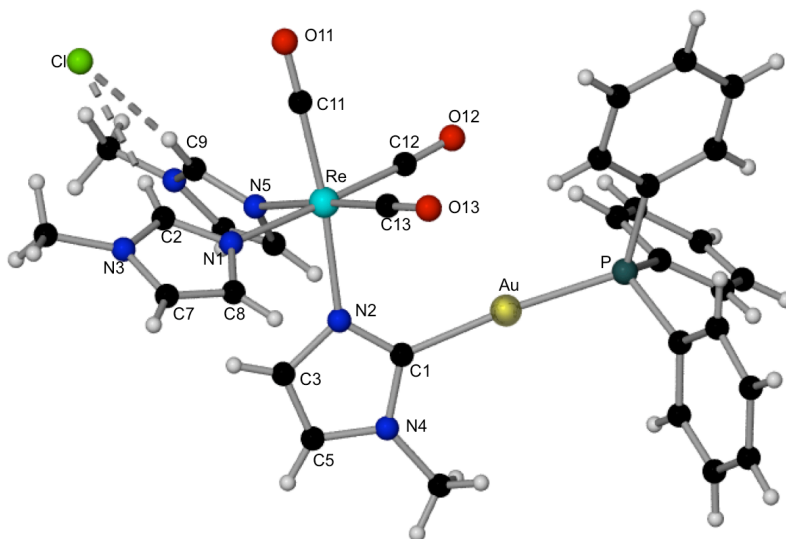


Figura 2.9 Estructura en estado sólido del compuesto **8d**

Distancias de enlace (Å)			
Re-N1	2.215(10)	C5-C3	1.333(16)
Re-N5	2.205(9)	N2-C3	1.415(14)
Re-N2	2.184(9)	N1-C2	1.315(14)
Re-C11	1.918(14)	C2-N3	1.321(14)
Re-C12	1.929(13)	N3-C7	1.332(15)
Re-C13	1.937(13)	C7-C8	1.354(16)
N2-C1	1.342(14)	N1-C8	1.380(15)
C1-N4	1.377(14)	C1-Au	2.051(11)
N4-C5	1.379(15)	Au-P	2.286(3)
C11-O11	1.151(14)	C2-H...Cl	3.523
C12-O12	1.143(14)	C9-H...Cl	3.389
C13-O13	1.140(14)		

Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re	175.6(11)	Au-C1-N4	124.1(8)
O12-C12-Re	175.9(10)	N2-C1-N4	107.7(10)
O13-C13-Re	175.7(10)	C2-H···Cl	158.8
C1-Au-P	175.2(3)	C9-H···Cl	166.8
Au-C1-N2	128.1(8)		

Tabla 2.5 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **8d**

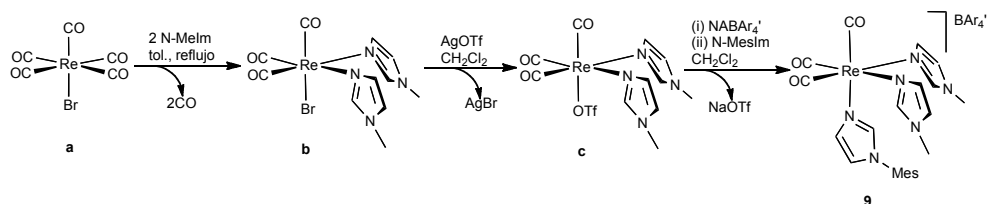
Como se puede apreciar en la Figura 2.9, los fragmentos $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2\}$ y $\{\text{AuPPh}_3\}$ se encuentran unidos por un ligando puente carbeno NHC, que se coordina al renio por el átomo de nitrógeno y al oro por el carbono carbénico. Esta conectividad encontrada experimentalmente está de acuerdo con el estudio teórico realizado por Crabtree y Eisentein, que pone de manifiesto la influencia de la naturaleza del fragmento metálico sobre la preferencia del imidazol para coordinarse por el átomo de nitrógeno o por el carbono C-2.⁴⁴ En el compuesto **8d** el entorno de coordinación del renio es aproximadamente octaédrico, con los tres ligandos carbonilo en posición facial, teniendo cada uno de ellos en disposición *trans* un átomo de nitrógeno de un ligando N-heterocíclico. Las tres distancias Re-N son, dentro de la precisión de los datos, indistinguibles. El entorno de coordinación del oro es prácticamente lineal ($\angle(\text{C1-Au-P}) = 175.2^\circ$) y la distancia Au-C1, de 2.051(11) Å, es similar a la encontrada en otros complejos NHC de Au(I).^{55,56} En la estructura en estado sólido de **8d** se observa también que el ligando cloruro, desplazado de la primera esfera de coordinación del Au por el ligando NHC, se encuentra como contraanión y forma dos enlaces de hidrógeno con los grupos CH centrales de los dos ligandos N-MeIm [$d(\text{C2-H}\cdots\text{Cl})$ 3.523 Å, $\angle(\text{C2-H}\cdots\text{Cl})$ 158.8°; $d(\text{C9-H}\cdots\text{Cl})$ 3.389 Å, $\angle(\text{C9-H}\cdots\text{Cl})$ 166.8°].

Hemos estudiado la reactividad del compuesto **8a** frente a otros fragmentos metálicos con carácter electrófilo, tales como CuX (X= Cl, Br, I, CN), $[\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2]$, $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}_2]_2$ (M= Rh, Ir) o SnCl_4 . Los datos espectroscópicos en disolución muestran, en todos los casos, que la reacción tiene lugar. Desafortunadamente, los productos resultantes no se han podido cristalizar, por lo que no es sencillo predecir cómo va a ser la conectividad final de la molécula; en concreto si el ligando NHC va a permanecer coordinado al renio por el átomo de carbono, o si, análogamente a lo que ocurre con el fragmento de oro que acabamos de comentar, se va a producir la isomerización al producto coordinado por el nitrógeno.

2.1.4 Síntesis y reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{N-MesIm})]\text{BAR}_4'$ (**9**).

Los resultados discutidos anteriormente muestran que el tipo de producto obtenido en las reacciones de desprotonación de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]^+$ (**7** y **8**), depende en gran medida del sustituyente que tenga el imidazol (metilo o mesitilo). Nos pareció interesante, entonces, preparar el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{N-MesIm})]\text{BAR}_4'$ (**9**), en el que están presentes simultáneamente dos tipos de ligandos N-alquilimidazol diferentes, y estudiar su reactividad frente a una base fuerte.

La síntesis del compuesto mixto **9** se lleva a cabo secuencialmente como se detalla a continuación. En primer lugar se hace reaccionar $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ (**a**) con dos equivalentes de N-MeIm en tolueno a reflujo, para dar lugar al cabo de 1 hora, a la formación del compuesto $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2]$ (**b**). En un segundo paso se produce la sustitución del Br por el ligando triflato, por reacción del complejo **b** con AgOTf. Por último el compuesto $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2]$ (**c**) así generado, se hace reaccionar con NaBAR_4' y N-MesIm para dar lugar al compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{N-MesIm})]\text{BAR}_4'$ (**9**) (Esquema 2.9). En este caso el empleo de la sal de sodio NaBAR_4' favorece la sustitución del ligando triflato por el ligando N-MesIm presente en el medio de reacción (al precipitar NaOTf como subproducto).



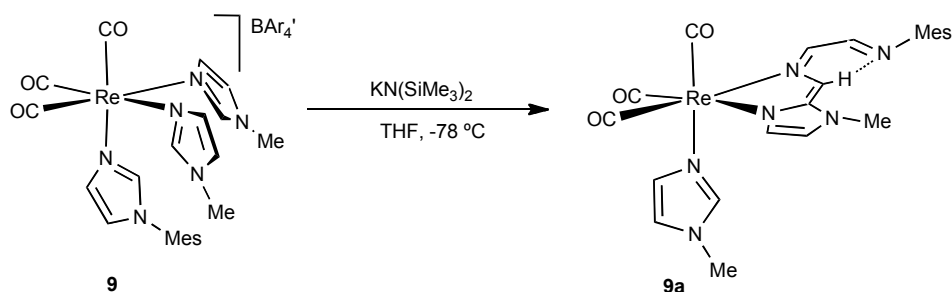
Esquema 2.9 Síntesis del compuesto **9**

Los datos espectroscópicos en disolución (IR, ^1H , ^{13}C RMN) del compuesto **9** son consistentes con la geometría y estequiometría propuestas. Así, en el espectro de IR en la zona de los carbonilos aparecen las bandas típicas para un fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ catiónico en el que los CO se encuentran en disposición facial.

En el espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 de **9** se observan las señales correspondientes a los ligandos N-MeIm, N-MesIm y al anión $\text{BAR}_4'^-$ en una proporción relativa 2:1:1. El espectro de ^{13}C RMN en el mismo disolvente muestra, consistentemente con lo anterior, las señales correspondientes a dos ligandos N-MeIm equivalentes por simetría y las del ligando N-MesIm. Se observan, además,

las señales del tetraarilborato, y dos señales, una de doble intensidad que la otra, a 197.4 y 196.9 ppm que asignamos a los carbonilos.

La reacción del compuesto **9** con un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en THF, a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), da lugar, instantáneamente, a una disminución de los valores de ν_{CO} en el espectro de IR, lo que indica que la reacción de desprotonación ha tenido lugar, y se ha producido la formación del compuesto neutro **9a**. Los valores ν_{CO} de **9a**, 2013 y 1901 cm^{-1} , son significativamente más altos que los del compuesto **8a** (1999 y 1878 cm^{-1}) y muy similares a los de la especie **7a** (2015 , 1904 y 1895 cm^{-1}), resultante de desprotonar el compuesto catiónico con tres ligandos N-MesIm. Esto parece indicar que **9a** es el producto de apertura de un imidazol (análogo a **7a**), y no el complejo imidazol-2-ilo análogo a **8a** (Esquema 2.10).



Esquema 2.10 Síntesis del compuesto **9a**

La difusión lenta de hexano en una disolución concentrada de **9a** en CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, dio lugar a la formación de cristales de color rojo, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Una representación gráfica de la misma se muestra en la Figura 2.10, y en la Tabla 2.6 se recogen las principales distancias y ángulos de enlace.

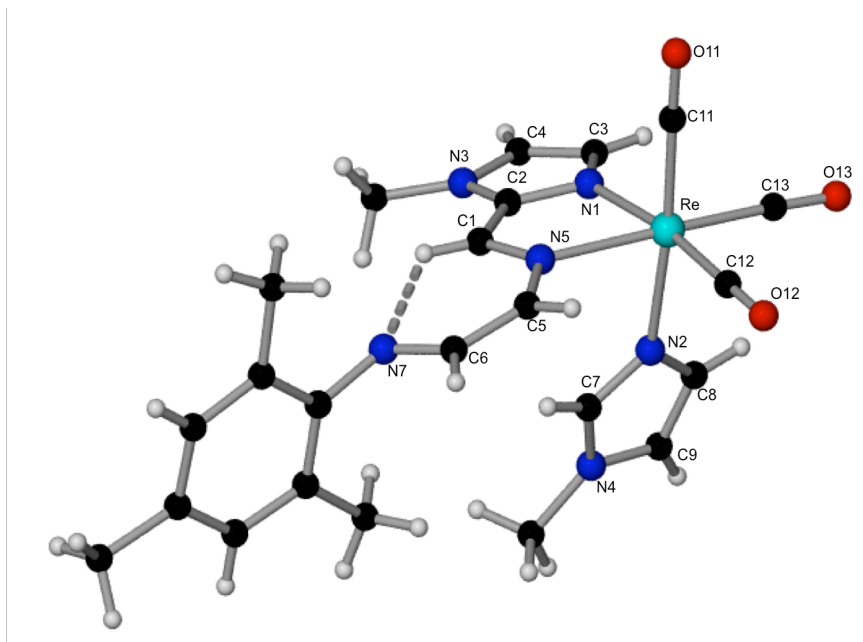


Figura 2.10 Estructura en estado sólido del compuesto **9a**

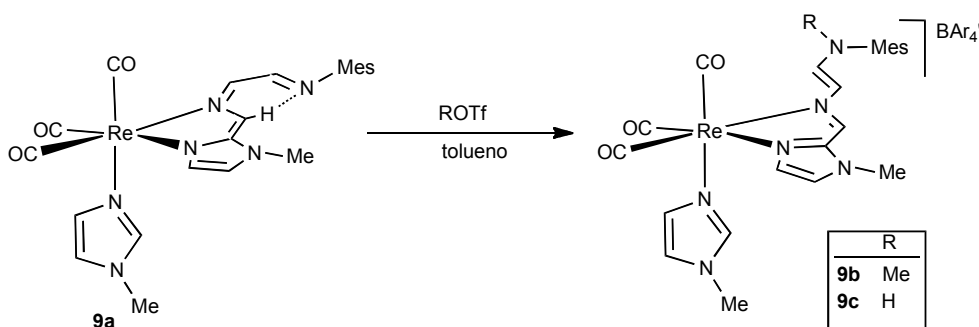
Distancias de enlace (Å)			
Re1-N1	2.145(5)	N1-C3	1.375(7)
Re1-N2	2.195(4)	C2-C1	1.428(7)
Re1-C11	1.933(6)	C1-N5	1.329(6)
Re1-C12	1.933(6)	N5-C5	1.359(6)
Re1-C13	1.917(6)	C5-C6	1.409(7)
N1-C2	1.351(7)	C6-N7	1.304(7)
N3-C4	1.393(7)	C11-O11	1.145(7)
N3-C2	1.352(7)	C12-O12	1.140(7)
C4-C3	1.393(7)	C13-O13	1.150(7)
Re-N5	2.207(4)	N7···H-C1	2.815
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re	179.1(6)	C2-C1-N5	114.6(5)
O12-C12-Re	179.4(5)	C1-N5-C5	122.9(4)
O13-C13-Re	177.5(5)	N5-C5-C6	127.5(5)
C5-N5-Re	121.3(3)	C5-C6-N7	125.4(5)
C1-N5-Re	114.9(3)	N7···H-C1	1.224

Tabla 2.6 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **9a**

Como se observa en la Figura 2.10, la estructura del compuesto **9a** contiene un fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ en el que los tres carbonilos se encuentran en disposición facial. Las otras tres posiciones de coordinación, que completan la geometría pseudooctaédrica del renio están ocupadas por tres átomos de nitrógeno: dos de ellos de un ligando bidentado quelato y el tercero de un ligando N-MeIm. El ligando bidentado resulta del acoplamiento entre los dos carbonos centrales del ligando N-MesIm y de uno de los ligandos N-MeIm, habiéndose producido también la ruptura de un enlace C-N y la apertura del anillo heterocíclico del primero. Como resultado, el átomo de nitrógeno involucrado en este proceso (N7), es ahora de tipo amiduro y forma un enlace de hidrógeno con el grupo CH central (d (N7...H-C1) 2.815 Å y \angle (N7...H-C1) 122.4°), de manera que el fragmento N5-C5-C6-N7 adopta una disposición *cisoide*. Esta estructura confirma la geometría previamente propuesta, y análoga a la del compuesto **9a**, para el compuesto **7a** en base a sus datos espectroscópicos en disolución

Los datos de ^1H RMN en disolución del compuesto **9a** son consistentes con la estructura encontrada en estado sólido, observándose la asimetría de la molécula. Cabe mencionar el bajo campo al que aparece la señal del grupo CH central del ligando bidentado (9.88 ppm), coherente con su participación en un enlace de hidrógeno relativamente fuerte.

La adición de la cantidad equimolar de HOTf o MeOTf a una disolución del compuesto **9a** en tolueno, da lugar a la formación de los correspondientes productos de metilación (**9b**) o protonación (**9c**) respectivamente (Esquema 2.11).



Esquema 2.12 Reacción de protonación o metilación del compuesto **9a**

Estas reacciones tienen lugar a temperatura ambiente, en ambos casos se observa un cambio de color en la disolución, de rojo a amarillo y los productos obtenidos, **9b** y **9c**, son análogos a los compuestos **7b** y **7c** respectivamente, en los que los sustituyentes de todos los imidazoles son mesitilos. Como ocurría en

aquéllos, la protonación o la metilación tiene lugar sobre el átomo de nitrógeno de tipo amiduro.

La formación de los nuevos compuestos catiónicos **9b** y **9c** se ve reflejada en los espectros de IR, en los que, consistentemente, se observa un aumento significativo de la frecuencia de las bandas ν_{CO} , siendo de unos 17 cm^{-1} en ambos casos.

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN de **9b** y **9c** son consistentes con la geometría propuesta en el Esquema 2.11, y análogos a los de los compuestos **7b** y **7c** respectivamente, ya comentados en el presente Capítulo. En el espectro de ^1H RMN de **9c** en CD_2Cl_2 (Figura 2.11), la señal más significativa es un doblete ancho, a 6.11 ppm, que corresponde al grupo NH. Esta multiplicidad se debe al acoplamiento con el grupo CH contiguo (H_h en la Figura 2.11). Por otra parte se observa, además, que los hidrógenos *h* y *g* (Figura 2.11) se encuentran en una disposición *trans*, tal y como pone de manifiesto una constante de acoplamiento de 11.1 Hz. El hidrógeno *h* se encuentra además acoplado con el grupo NH, de manera que se observa un doblete de dobletes para este hidrógeno.

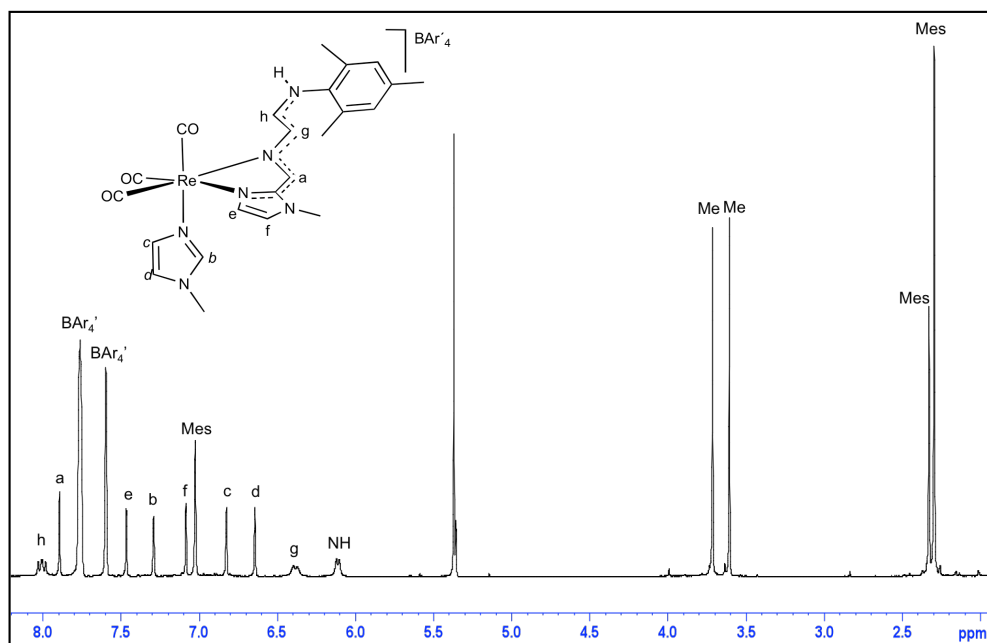


Figura 2.11 Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 para el compuesto **9c**

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN del compuesto **9b** muestran claramente la incorporación de un grupo metilo en la molécula, observándose un singlete, que integra por tres átomos de hidrógeno en el primero y una señal en la zona de carbonos alifáticos, correspondiente al grupo metilo, en el segundo.

Las estructuras en estado sólido de ambos derivados (**9b** y **9c**) se determinaron mediante difracción de rayos X de monocristal. Una representación gráfica de los cationes presentes en las mismas se muestra en las Figuras 2.12(a) y 2.12(b) y los parámetros estructurales más significativos se encuentran recogidos en la Tabla 2.7.

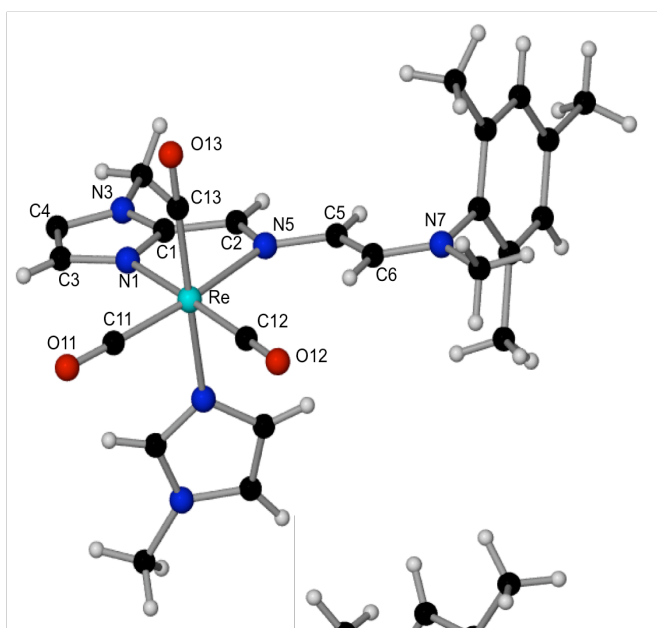
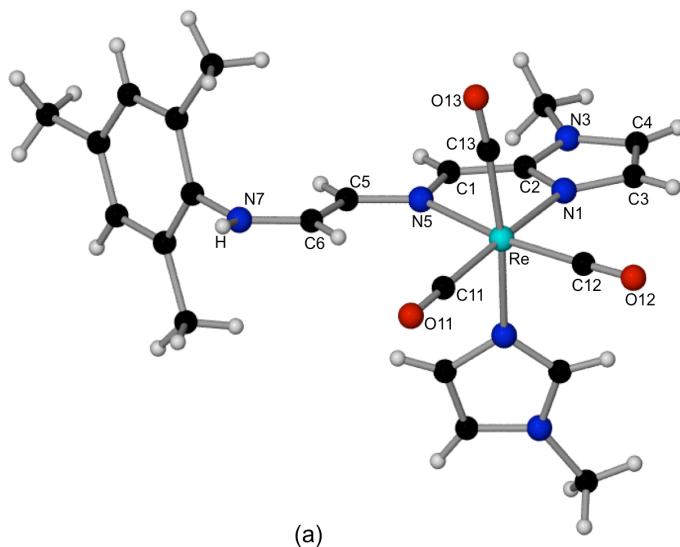


Figura 2.12(a) Estructura en estado sólido del catión presente en **9b**

Figura 2.12(b) Estructura en estado sólido del catión presente en **9c**



(a)

Distancias de enlace (Å)					
	9b	9c		9b	9c
Re1-N1	2.158(5)	2.159(3)	N1-C3	1.365(8)	1.375(5)
Re1-N5	2.265(5)	2.246(3)	C2-C1	1.425(9)	1.431(6)
Re1-C11	1.925(7)	1.937(5)	C1-N5	1.310(8)	1.307(5)
Re1-C12	1.929(7)	1.925(5)	N5-C5	1.408(8)	1.392(5)
Re1-C13	1.916(7)	1.925(5)	C5-C6	1.338(9)	1.346(6)
N1-C2	1.330(8)	1.337(5)	C6-N7	1.356(8)	1.352(6)
N3-C4	1.373(8)	1.381(6)	C11-O11	1.158(8)	1.143(5)
N3-C2	1.356(8)	1.354(5)	C12-O12	1.147(8)	1.149(6)
C4-C3	1.362(9)	1.361(6)	C13-O13	1.151(8)	1.149(6)
Ángulos de enlace (°)					
	9b	9c		9b	9c
O11-C11-Re	176.5(6)	177.1(4)	C2-C1-N5	116.9(5)	116.4(4)
O12-C12-Re	177.8(6)	178.4(4)	C1-N5-C5	116.3(5)	116.8(3)
O13-C13-Re	178.5(6)	175.9(4)	N5-C5-C6	178.5(6)	122.5(4)
C5-N5-Re	130.7(4)	129.0(3)	C5-C6-N7	123.9(6)	124.1(4)
C1-N5-Re	130.7(4)	114.2(3)			

Tabla 2.7 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados de los compuestos **9b** y **9c**

Como se puede apreciar en las Figuras 2.12(a) y 2.12(b) los dos complejos metálicos son prácticamente idénticos, incluyendo distancias y ángulos de enlace. En ambas estructuras se aprecia que el fragmento olefinico N5-C5-C6-N7 presenta, como consecuencia de la protonación ó metilación del nitrógeno N7, una disposición *trans*, al contrario de lo que ocurre en el precursor (compuesto **9a**) cuya geometría es *cis* (Figura 2.10, pag 86).

2.1.5 Estudio teórico de las reacciones de desprotonación de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]^+$.

Dada la gran diferencia encontrada experimentalmente en la reacción de desprotonación de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]^+$, dependiendo del sustituyente presente en el imidazol, decidimos llevar a cabo un estudio teórico sobre el mecanismo de este proceso. En la Figura 2.13 se muestran los dos posibles perfiles de reacción para el caso del complejo con tres ligandos N-MeIm.

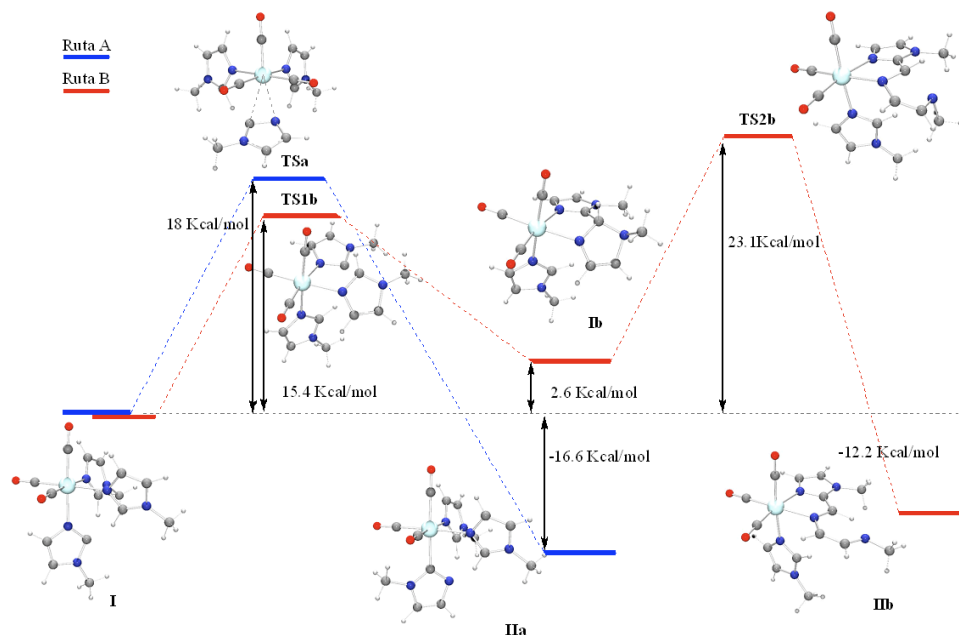


Figura 2.13 Perfiles de reacción de la desprotonación de $[Re(CO)_3(N-MeIm)_3]^+$

El compuesto de partida considerado, común en ambos casos, es el resultante de desprotonar el grupo C-H central de uno de los imidazoles, denominado como **I**. El perfil energético correspondiente a la formación del complejo 2-imidazolilo (**IIa**), representado en la ruta A de la Figura 2.13, muestra que este proceso tiene lugar en una sola etapa, a la que corresponde una barrera energética de 18.0 Kcal/mol. En el estado de transición involucrado (**TSa**) el átomo de renio se encuentra interaccionando simultáneamente con el átomo de nitrógeno al que se encontraba unido inicialmente, y con el átomo de carbono que ha experimentado la desprotonación, siendo las distancias de enlace de 2.525 y 2.614 Å respectivamente. El complejo **IIa**, con un ligando imidazolilo, es 16.6 Kcal/mol más estable que **I**, lo que está de acuerdo con los cálculos teóricos realizados previamente por O. Einsenstein, R. H. Carbtree y G. Sini,⁴⁴ acerca de la preferencia coordinativa (por el N, o por el C) de un ligando imidazol dependiendo del fragmento metálico. Por otra parte, la presencia de dos enlaces de hidrógeno considerablemente fuertes en el producto **IIa** ($d(C-H \cdots N)$ 2.087 Å), contribuye a conferir a este derivado una mayor estabilidad (el efecto de los enlaces de hidrógeno análogos en **I** es mucho menor, pues son de tipo $C-H \cdots C$ con una distancia de 2.134 Å). El mecanismo correspondiente a la formación del producto de apertura del anillo heterocíclico (**IIb**), se muestra en la ruta B de la Figura 2.13, y consta de dos etapas. En primer lugar, el carbono carbénico de **I** ataca al grupo C-H central de uno de los ligandos N-MeIm, para dar lugar a la formación del

intermedio **Ib** que es 2.6 Kcal/mol menos estable que el complejo inicial, pasando por un estado de transición (**TS1b**), al que corresponde una barrera energética de 15.4 Kcal/mol. En la segunda etapa, la especie **Ib** se transforma en el producto final **Iib**, después de superar un estado de transición (**TS2b**) que es 23.1 Kcal/mol menos estable que el producto inicial **I**, y siendo por tanto, la etapa limitante del proceso. En este estado de transición, **TS2b**, se observa que se ha producido la ruptura del enlace C-N aromático, siendo la distancia entre estos dos átomos de 2.250 Å, con la consecuente apertura del anillo del imidazol. Simultáneamente, se establece un enlace de hidrógeno entre el grupo C-H central y el átomo de nitrógeno procedente del imidazol que ha experimentado la apertura, con una distancia C-H...N de 2.161 Å en el producto final, que es 12.2 Kcal/mol más estable que **I**.

Al comparar los perfiles energéticos de las rutas A y B, se observa que la ruta A es 5.1 Kcal/mol más favorable que la ruta B. Esto implica que, consistentemente con los resultados obtenidos experimentalmente, la formación del complejo imidazolilo **Ia** está claramente más favorecida que la formación del producto de acoplamiento C-C y apertura heterocíclica **Ib**. El estado de transición involucrado en la formación del complejo imidazolilo **Ia**, es un complejo $\eta^2(\text{N,C})$ -imidazolilo (**TSa**). Este tipo de especies han sido previamente propuestas como intermedios en transformaciones similares, e incluso en algún caso han podido ser caracterizados.^{17,61}

Cuando se considera el complejo con tres ligandos N-fenilimidazol, $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-PhIm})_3]^+$, los mecanismos de reacción que se obtienen al realizar el estudio teórico, empleando cálculos DFT al igual que para el caso anterior, son análogos a los que acabamos de describir para el complejo con tres ligandos N-MeIm (ver Apéndice 5, para los cálculos teóricos se ha empleado el ligando N-fenilimidazol (N-PhIm) en lugar de N-MesIm por su mayor sencillez). Al comparar, en este caso, los perfiles de reacción A y B se observa, no obstante, que al contrario de lo que ocurría en el caso anterior, la ruta B que conduce a la formación del producto de apertura del anillo del imidazol es 3.4 Kcal/mol más favorable que la formación del correspondiente complejo NHC (ruta A). Este resultado está en concordancia con los resultados experimentales obtenidos, que muestran que la reacción de desprotonación del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_3]\text{OTf}$ (**7**) da lugar al producto de apertura **7a**.

Finalmente, se llevaron a cabo los cálculos teóricos correspondientes al compuesto mixto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})(\text{N-MesIm})_2]^+$. En este caso particular hay que considerar un grado de complejidad adicional, pues en primer lugar hay que determinar si la adición de una base fuerte da lugar a la desprotonación del grupo

C-H central del N-MeIm o del N-MesIm. Los resultados mostraron que la estabilidad de las especies resultantes de la desprotonación de uno u otro imidazol son prácticamente idénticas, siendo solamente 0.1 Kcal/mol más estable el producto resultante de desprotonar el N-MeIm (**III**), que el correspondiente a la desprotonación del N-MesIm (**III'**). Por otra parte, estas dos especies se interconvierten por un simple proceso de migración de un hidrógeno, a través de un estado de transición que requiere una barrera energética de tan sólo 7.3 Kcal/mol (Figura 2.14).

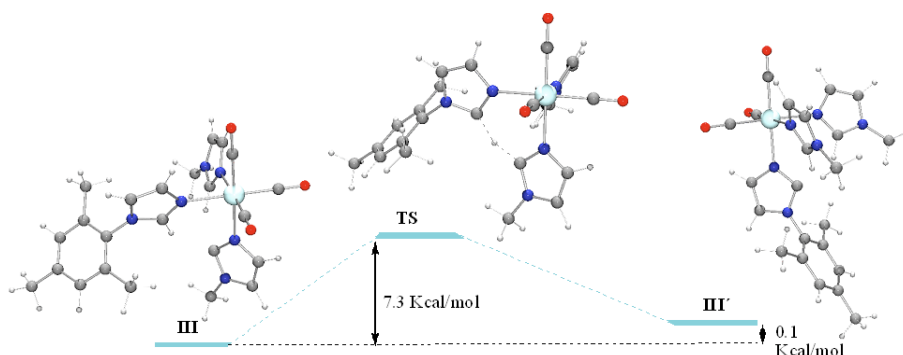


Figura 2.14 Perfil de reacción para la transferencia de un H^+ entre **III** y **III'**

Teniendo en cuenta esto, y que los mecanismos de reacción obtenidos a partir de **III** son algo más favorables que los obtenidos cuando se parte de **III'**, en lo que sigue sólo vamos a comentar el primer caso, es decir, que la desprotonación la experimenta uno de los ligandos N-MeIm. Una representación gráfica de los resultados obtenidos se muestra en la Figura 2.15.

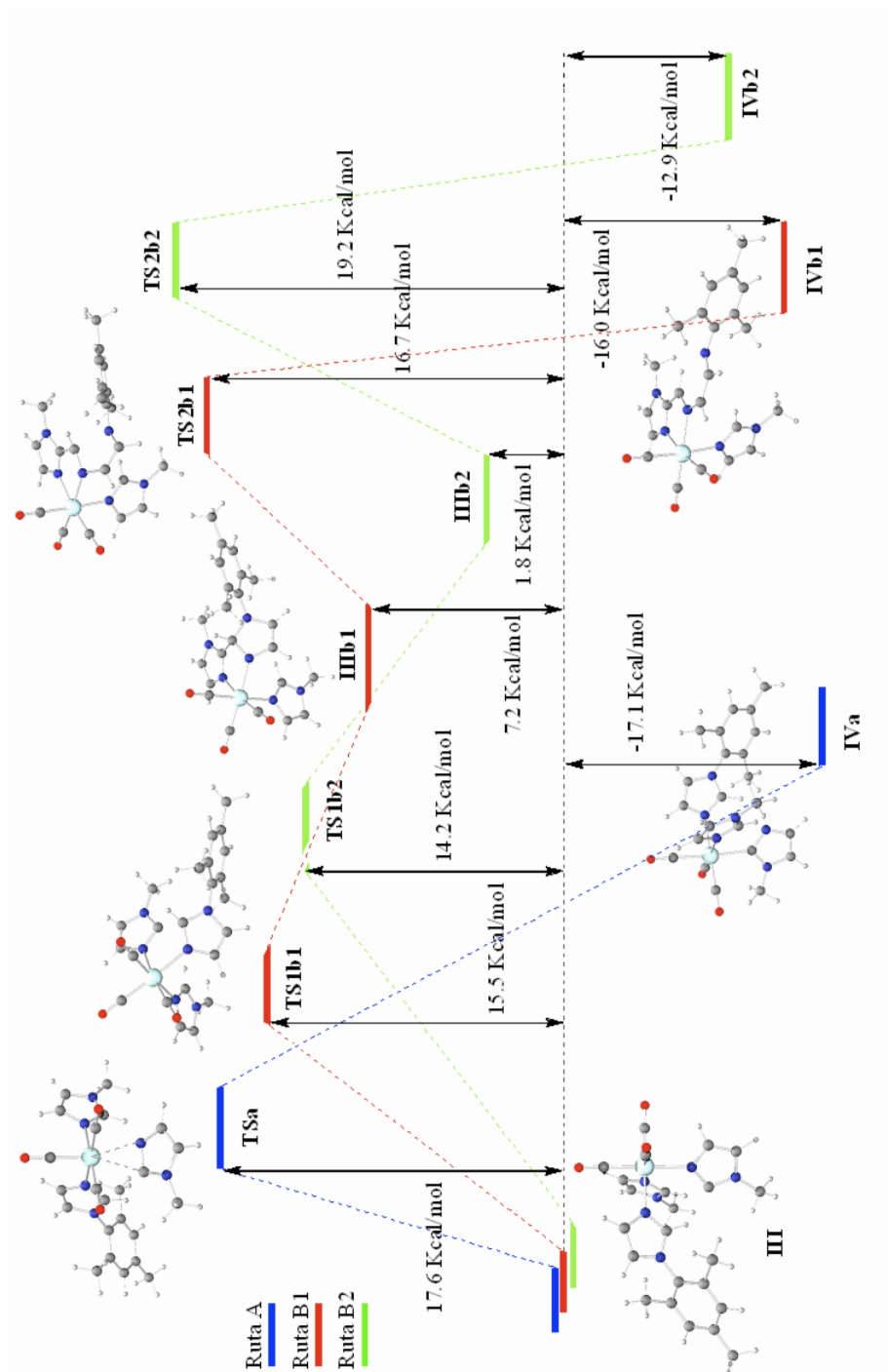
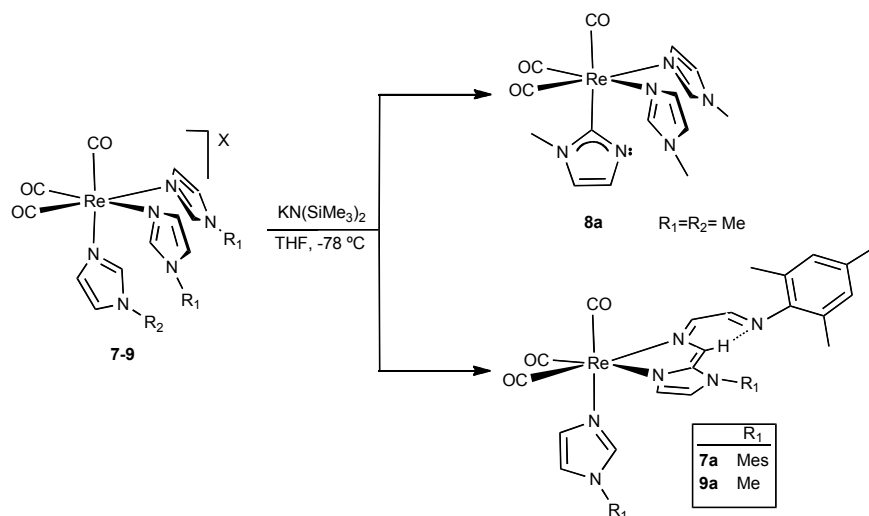


Figura 2.15 Perfiles de reacción de la desprotonación del compuesto mixto $[Re(CO)_3(N-MesIm)_2(N-MesIm)]^+$

En concreto, hay que mencionar que el mecanismo de reacción propuesto para la formación del producto de apertura (ruta B), se encuentra, a su vez, con dos posibles caminos de reacción B1 y B2. El primero corresponde a que el ataque nucleófilo del carbono carbénico sea sobre el grupo C-H central del ligando N-MesIm (ruta B1), mientras que en el segundo el grupo C-H central que experimenta el ataque nucleófilo es el del ligando N-MeIm (ruta B2). En ambos casos, la etapa limitante es la segunda, siendo 2.5 Kcal/mol más favorable la ruta B1 que la ruta B2. Como ocurre en el caso del complejo con tres ligandos N-PhIm, y que hemos comentado previamente, la ruta A, que daría lugar a la formación del complejo imidazolilo, se encuentra más desfavorecida. Aunque en este caso la diferencia es de solamente 0.9 Kcal/mol es suficiente para determinar que se produzca, a la temperatura empleada, el producto de apertura **IVb1** en lugar del complejo imidazolilo **IVa**, como de hecho ocurre experimentalmente.

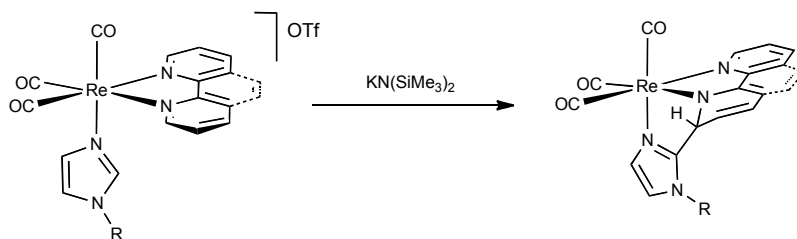
2.2 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_2]$ y estudio de su reactividad frente a bases fuertes.

Como acabamos de ver en el apartado 2.1 de este Capítulo, la reactividad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]^+$ (**7-9**) frente a bases fuertes como $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ depende en gran medida de la naturaleza de los sustituyentes presentes en los ligandos imidazol. Así, la reacción de desprotonación del compuesto con tres ligandos N-metilimidazol da lugar a la formación del compuesto imidazolilo **8a**, mientras que si hay al menos un ligando N-arilimidazol (N-ArIm), el producto de la reacción de desprotonación es el de acoplamiento carbono-carbono y apertura del anillo de imidazol de uno de los ligandos N-ArIm (**7a** y **9a**, Esquema 2.12).



Esquema 2.12 Reactividad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]^+$ (**7-9**) frente a una base fuerte

Por otro lado, al considerar los resultados descritos en la primera parte del Capítulo 1 de la presente Memoria se pone de manifiesto la gran influencia que ejercen los otros ligandos presentes en el fragmento metálico sobre la naturaleza del producto resultante de la desprotonación de un ligando N-alquilimidazol. En los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (**1-4**), el carbanión generado por la desprotonación del grupo C-H central del imidazol ataca uno de los carbonos *orto* de la diimina, originando así la desaromatización de la misma (Esquema 2.13).

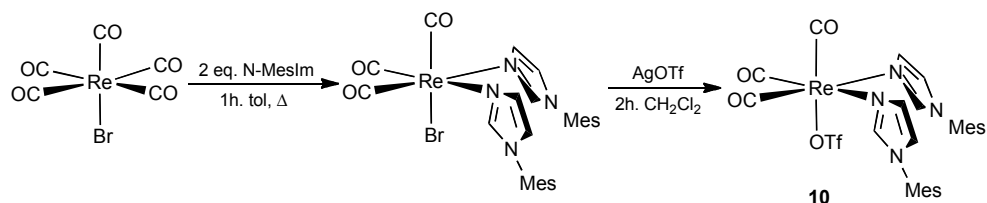


Esquema 2.13 Reacciones de desprotonación de los compuestos 1-4

Dada la analogía existente entre los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (1-4) y $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]^+$ (7-9), la principal diferencia radica en la presencia de un ligando bidentado N-dador (en los primeros) o bien dos ligandos monodentados N-heterocíclicos, resulta sorprendente la diferente reactividad encontrada en las reacciones de desprotonación de los mismos. Teniendo en cuenta el conjunto de resultados obtenidos, que indican que ligeras variaciones en el fragmento metálico o en los sustituyentes de los ligandos imidazol dan lugar a patrones de reacción completamente diferentes, y que en algunos casos no contaban con precedentes bibliográficos, nos pareció oportuno extender nuestro estudio a otros compuestos derivados del fragmento *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ con ligandos N-alquilimidazol. Nos centramos, en primer lugar, en los compuestos con dos ligandos imidazol $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_2]$, pues al tratarse de especies neutras en lugar de catiónicas cabría esperar que una vez desprotonadas presentaran una reactividad aún más rica que en los casos anteriores, e incluso nuevos tipos de reactividad.

2.2.1 Síntesis y reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_2]$ (10).

La reacción del complejo $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ con dos equivalentes de N-mesitilimidazol en tolueno da lugar, al cabo de 1 hora a la temperatura de ebullición del disolvente, a la formación del compuesto $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_2]$. Este producto, resultante de la sustitución de dos carbonilos por dos ligandos N-MesIm, reacciona con un ligero exceso de AgOTf en CH_2Cl_2 para dar lugar, al cabo de 2 horas a temperatura ambiente, a la formación del compuesto $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_2]$ (10, Esquema 2.14). Cabe señalar que la síntesis del compuesto 10 no se puede llevar a cabo directamente por reacción de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_5]$ con el doble de la cantidad equimolar de N-MesIm en tolueno a reflujo porque, debido a la labilidad del ligando triflato, se obtiene una mezcla constituida por: $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]\text{OTf}$ (7) (resultante de la sustitución del OTf y dos ligandos CO), $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_5]$ sin reaccionar y el compuesto 10.

Esquema 2.14 Síntesis del compuesto **10**

En el espectro de IR del compuesto **10**, en CH_2Cl_2 , se observan 3 bandas (2033 , 1925 , 1897 cm^{-1}) que constituyen un patrón característico de un complejo tricarbónico de renio donde los ligandos CO se encuentran en disposición facial.

Los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C de **10** indican la existencia de un plano de simetría en la molécula, que hace equivalentes a los dos ligandos imidazol y a dos de los grupos carbonilo. En el espectro de ^1H RMN se observan tres señales a 7.75 , 7.28 y 6.99 ppm que integran cada una de ellas por dos hidrógenos, correspondientes a los grupos CH de los imidazoles. En el espectro de ^{13}C RMN se observan para los ligandos CO dos señales a 194.7 ppm y 194.6 ppm , la primera de doble intensidad que la otra, de acuerdo con la existencia del plano de simetría antes mencionado.

Al comparar los espectros de IR en disolución de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_3]\text{OTf}$ (**7**) y $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_2]$ (**10**), claramente se pone de manifiesto la gran capacidad σ -dadora del ligando N-MesIm . Así para el compuesto **7**, catiónico y con tres ligandos de este tipo, las bandas ν_{CO} se observan a menor frecuencia (2025 , 1919 cm^{-1}) que las correspondientes al compuesto neutro **10** (a 2032 , 1925 , 1897 cm^{-1}). Teniendo en cuenta esta irregularidad en los espectros de IR, y que en base a los datos espectroscópicos en disolución no resulta sencillo determinar si el ligando triflato se encuentra libre o coordinado, nos pareció apropiado llevar a cabo la determinación estructural en estado sólido del compuesto **10** mediante difracción de rayos X de monocristal. Una representación gráfica de la misma se muestra en la Figura 2.16. Las distancias y ángulos más importantes se encuentran recogidos en la Tabla 2.8.

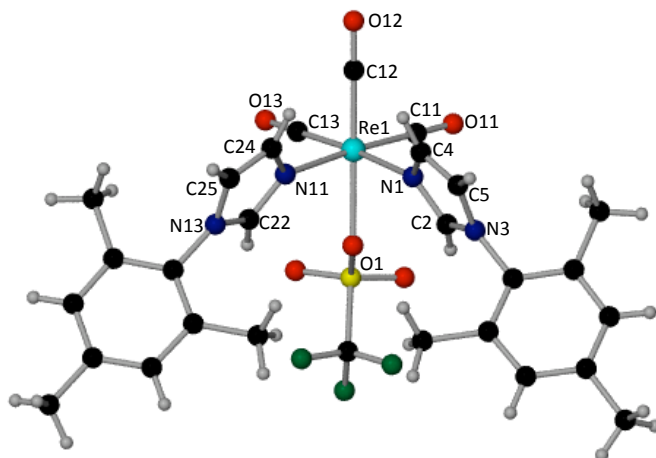


Figura 2.16 Estructura en estado sólido del compuesto **10**

Distancias de enlace (Å)			
Re1-N1	2.190(4)	N3-C2	1.340(6)
Re1-N11	2.184(5)	N3-C5	1.340(6)
Re1-O1	2.196(4)	N1-C4	1.361(7)
Re1-C11	1.929(5)	C5-C4	1.348(8)
Re1-C12	1.912(6)	N11-C22	1.319(7)
Re1-C13	1.872(5)	N13-C22	1.327(7)
C11-O11	1.144(6)	N13-C25	1.380(7)
O12-C12	1.159(7)	N11-C24	1.383(7)
O13-C13	1.161(6)	C25-C24	1.341(8)
N1-C2	1.320(6)		
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re1	178.8(5)	N11-Re1-O1	80.15(16)
O12-C12-Re1	179.2(5)	O1-Re1-N1	79.70(15)
O13-C13-Re1	178.8(4)	C2-N1-C4	105.5(4)
N1-Re1-N11	93.22(19)	C22-N11-C24	104.5(5)

Tabla 2.8 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **10**

Como se observa en la Figura 2.16, la estructura del compuesto **10** en estado sólido consta efectivamente de un fragmento *fac*-{Re(CO)₃}, con dos ligandos mesitilimidazol y un ligando triflato completando la geometría aproximadamente octaédrica del átomo de renio.

La adición de un equivalente de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ sobre una disolución del compuesto **10** en THF a -78°C , da lugar de forma prácticamente instantánea, a un ligero cambio de color, que va de incoloro a amarillo pálido y a un significativo descenso de la frecuencia de las bandas correspondientes a los ligandos carbonilo en el espectro de IR (pasando de 2032, 1925, 1897 cm^{-1} a 1995, 1877 cm^{-1}). Se obtiene así la formación de una nueva especie, **10a**, con un rendimiento del 38%.

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **10a** en CH_2Cl_2 a -20°C , dio lugar a la formación de cristales amarillos, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural por difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 2.17 se muestra una representación gráfica de la estructura de **10a** y en la Tabla 2.9 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

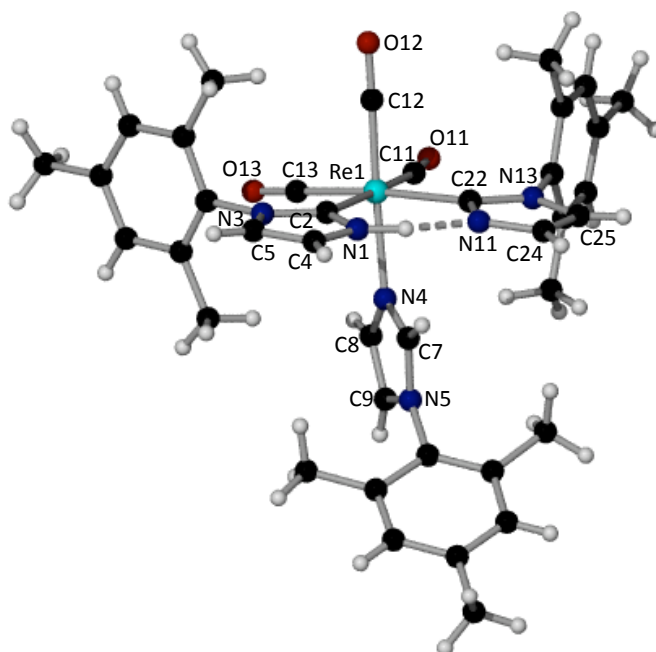


Figura 2.17 Estructura en estado sólido del compuesto **10a**

Distancias de enlace (Å)			
Re1-C2	2.216(10)	N3-C2	1.354(13)
Re1-C22	2.205(9)	N3-C5	1.411(13)
Re1-N4	2.223(8)	N1-C4	1.368(12)
Re1-C11	1.894(13)	C5-C4	1.363(16)
Re1-C12	1.936(12)	N11-C22	1.345(13)

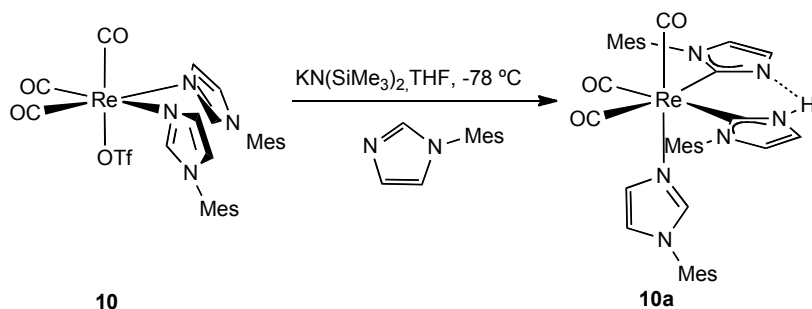
Re1-C13	1.937(9)	N13-C22	1.396(13)
C11-O11	1.183(13)	N13-C25	1.396(13)
O12-C12	1.160(13)	N11-C24	1.365(13)
O13-C13	1.161(11)	C25-C24	1.365(15)
N1-C2	1.346(13)	N1-H...N11	2.610
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re1	178.6(10)	N3-C2-N1	104.9(9)
O12-C12-Re1	171.1(9)	N13-C22-N11	105.5(8)
O13-C13-Re1	173.1(9)	N1-H...N11	146.5
C2-Re1-C22	88.2(4)		

Tabla 2.9 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **10a**

En la Figura 2.17 se puede observar que en la estructura del compuesto **10a**, además de tres ligandos CO en disposición facial, el átomo de renio completa su esfera de coordinación aproximadamente octaédrica con: un ligando N-mesitilimidazol, un ligando carbeno NH-NHC y un ligando 2-imidazolilo.

Lo más sorprendente de esta estructura es que se ha producido la tautomerización de dos ligandos heterocíclicos, pasando de estar coordinados al renio por el nitrógeno (ligandos N-MesIm en el compuesto **10**) a estar unidos al metal a través de carbono C-2 del anillo heterocíclico (ligandos imidazolilo y NHC en **10a**). Por otro lado, como ya hemos comentado para los compuestos 2-imidazolilo **8a** y NH-NHC **8c**, existe una gran similitud entre ambos ligandos, que en este caso, al estar coordinados simultáneamente al mismo fragmento metálico es incluso aún más acusada. De hecho, las distancias, Re1-C2 y Re1-C22, de 2.216(10) y 2.205(9) Å son, dentro de la precisión de los datos, indistinguibles. Se observa además que los dos anillos de cinco miembros de los ligandos imidazolilo y NH-NHC son prácticamente coplanares, lo que se puede atribuir, al menos en parte, a la existencia de un enlace de hidrógeno relativamente fuerte entre el grupo N-H del ligando NHC y el nitrógeno que no presenta sustituyentes del ligando imidazolilo (d (N1-H...N11) 2.610 Å y \angle (N1-H...N11) 146.5°).

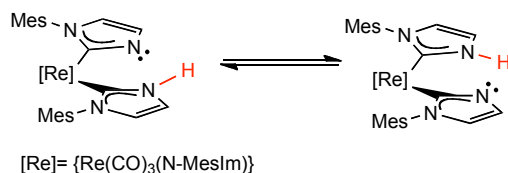
Como se observa en la Figura 2.17, el compuesto **10a** posee tres ligandos derivados de N-mesitilimidazol, es decir uno más que en el compuesto de partida [Re(OTf)(CO)₃(N-MesIm)₂](**10**). Este hecho parece indicar que parte del compuesto de partida se emplea como fuente de N-MesIm lo que, unido al bajo rendimiento de la reacción (38 %), nos hizo plantearnos si la adición de N-mesitilimidazol al medio de reacción daría lugar a un aumento significativo del rendimiento (Esquema 2.15).



Esquema 2.15 Síntesis del compuesto 10a

La reacción del compuesto **10** con un equivalente de $\text{KN(SiMe}_3)_2$ en presencia de la cantidad equimolar de mesitilimidazol, da lugar a la formación del compuesto **10a** con un rendimiento considerablemente mayor, del 86%.

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN de **10a** muestran que, si bien son consistentes con la estructura encontrada en estado sólido, en disolución se produce un intercambio de protón entre el grupo NH del ligando NH-NHC y el nitrógeno sin sustituyentes del imidazolilo. Este proceso es rápido en la escala de tiempo de RMN, de manera que en los espectros de ^1H y ^{13}C RMN se observa un promedio de ambas situaciones extremas, que hace que estos dos ligandos se observen como si fueran equivalentes, es decir como si existiera un plano de simetría en la molécula (Esquema 2.16). Así, en el espectro de ^1H RMN, se observan dos señales a 7.29 y 7.01 ppm que integran por dos átomos de hidrógeno cada una de ellas y que corresponden a los dos grupos CH de los ligandos N-heterocíclicos. En el espectro de ^{13}C RMN se observan dos señales para los tres ligandos carbonilo a 198.5 y 194.3 ppm, una de doble intensidad que la otra, lo que es consistente con el plano de simetría comentado anteriormente. Análogamente se observa una única señal para los dos átomos de carbono de tipo carbénico unidos al renio, a un desplazamiento químico (180.7 ppm) similar al encontrado en otros compuestos de Re(I) con ligandos NHC.⁶⁰ Se puede considerar por tanto, que en disolución los dos ligandos C-coordinados al átomo de renio son iguales y están en una situación intermedia entre un ligando 2-imidazolilo y un ligando NH-NHC, lo que pone aún más claramente de manifiesto la estrecha relación entre ambos ligandos, ya comentada previamente en esta Memoria.

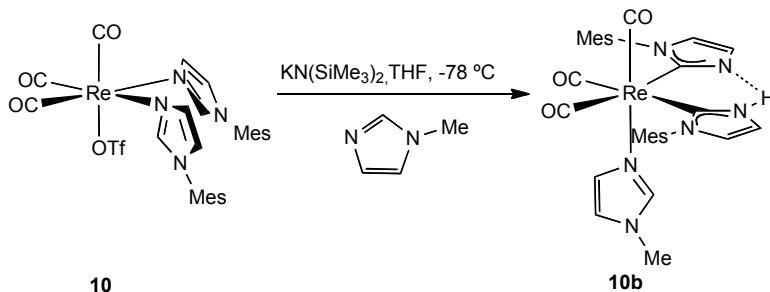


Esquema 2.16 Intercambio de protón entre los ligandos NH-NHC e imidazolilo

Cabe señalar, no obstante, que en la estructura de rayos X del compuesto **10a** (Figura 2.17) el átomo de hidrógeno del grupo NH del ligando NHC no fue posicionado, sino encontrado a partir del mapa de densidad electrónica. Esto indica que a pesar de la analogía existente entre ambos ligandos N-heterocíclicos, y de que en disolución parece existir un proceso dinámico que los interconvierte, en estado sólido es posible diferenciarlos.

Con el fin de obtener algo más de información sobre cómo se produce la reacción de formación de **10a**, y averiguar si, efectivamente, los dos ligandos N-MesIm del compuesto de partida **10** son los que experimentan la tautomerización de N- a C-coordinados, decidimos añadir en el medio de reacción un ligando externo diferente del N-MesIm.

La adición de la cantidad equimolar de la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ sobre una disolución del compuesto **10** en presencia de un equivalente de N-metilimidazol, da lugar a la formación del compuesto **10b**, análogo a **10a** con un ligando N-MeIm donde éste presentaba un ligando N-MesIm (Esquema 2.17).



Esquema 2.17 Síntesis del compuesto 10b

El compuesto **10b** se caracterizó espectroscópicamente en disolución. El espectro de IR muestra dos bandas en la zona de los carbonilos a 1994 y 1874 cm^{-1} prácticamente idénticas a las encontradas para el compuesto **10a**. En el espectro de ^1H RMN se observan las señales características de un ligando N-MeIm coordinado al átomo renio y las señales correspondientes a los ligandos NHC e imidazolilo (equivalentes en disolución), a desplazamientos químicos similares a los encontrados en el compuesto **10a**. El espectro de ^{13}C RMN es consistente con la formación del compuesto **10b**, observándose dos señales para los tres ligandos CO (a 196.6 y 194.5 ppm) y una señal a 176.6 ppm que asignamos a los dos carbonos de los ligandos imidazolilo y NHC unidos al átomo de renio.

La difusión lenta de hexano en una disolución concentrada del producto **10b**, en CH_2Cl_2 a -20°C , dio lugar a la formación de cristales incoloros, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural en estado sólido mediante

difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 2.18 se muestra una representación gráfica de la estructura del compuesto **10b** en estado sólido y en la Tabla 2.10 se recogen las distancias y ángulos más significativos de la misma.

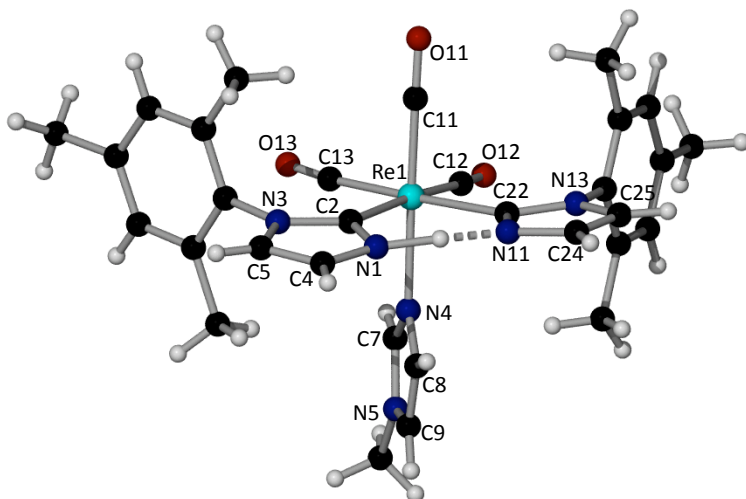


Figura 2.18
Estructura en
estado sólido
del compuesto
10b

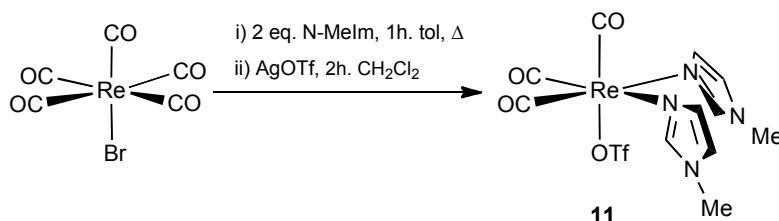
Distancias de enlace (Å)			
Re1-C2	2.196(4)	N3-C2	1.369(5)
Re1-C22	2.213(4)	N3-C5	1.393(5)
Re1-N4	2.211(4)	N1-C4	1.377(5)
Re1-C11	1.897(5)	C5-C4	1.332(6)
Re1-C12	1.933(4)	N11-C22	1.353(5)
Re1-C13	1.937(4)	N13-C22	1.389(5)
C11-O11	1.162(5)	N13-C25	1.376(5)
O12-C12	1.155(5)	N11-C24	1.366(5)
O13-C13	1.155(5)	C25-C24	1.352(6)
N1-C2	1.349(5)	N1-H...N11	2.572
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re1	177.8(4)	N13-C22-N11	105.2(4)
O12-C12-Re1	172.9(3)	N4-Re1-C2	88.26(14)
O13-C13-Re1	171.1(4)	N3-C2-N1	103.4(3)
C2-Re1-C22	87.79(15)	N1-H...N11	159.9

Tabla 2.10 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **10b**

La estructura en estado sólido del compuesto **10b** está de acuerdo con la deducida a partir de sus datos espectroscópicos en disolución. En ella se observa que, efectivamente, el ligando N-metilimidazol añadido en el medio de reacción se encuentra coordinado al fragmento *fac*-{Re(CO)₃}. Los ligandos imidazolilo y NH-NHC que completan la primera esfera de coordinación del renio presentan sustituyentes mesitilo, lo que confirma que son los dos ligandos N-mesitilimidazol los que han experimentado el proceso de tautomerización de N- a C-coordinados. Se observa además, de manera análoga a lo que ocurre en la estructura de rayos X del compuesto **10a**, la existencia de un enlace de hidrógeno relativamente fuerte entre el grupo NH del ligando NHC y el átomo de nitrógeno no sustituido del imidazolilo (N1-H···N11), lo que contribuye a que estos dos ligandos muestren distancias y ángulos de enlace muy similares.

2.2.2 Síntesis y reactividad del compuesto [Re(OTf)(CO)₃(N-Melm)₂] (**11**).

Teniendo en cuenta la gran diferencia de comportamiento encontrada en las reacciones de desprotonación de los compuestos [Re(CO)₃(N-RIm)₃]OTf dependiendo de la naturaleza del sustituyente R de los ligandos imidazol, nos planteamos a continuación estudiar las reacciones de desprotonación del compuesto [Re(OTf)(CO)₃(N-Melm)₂] (**11**) en presencia de ligandos externos.

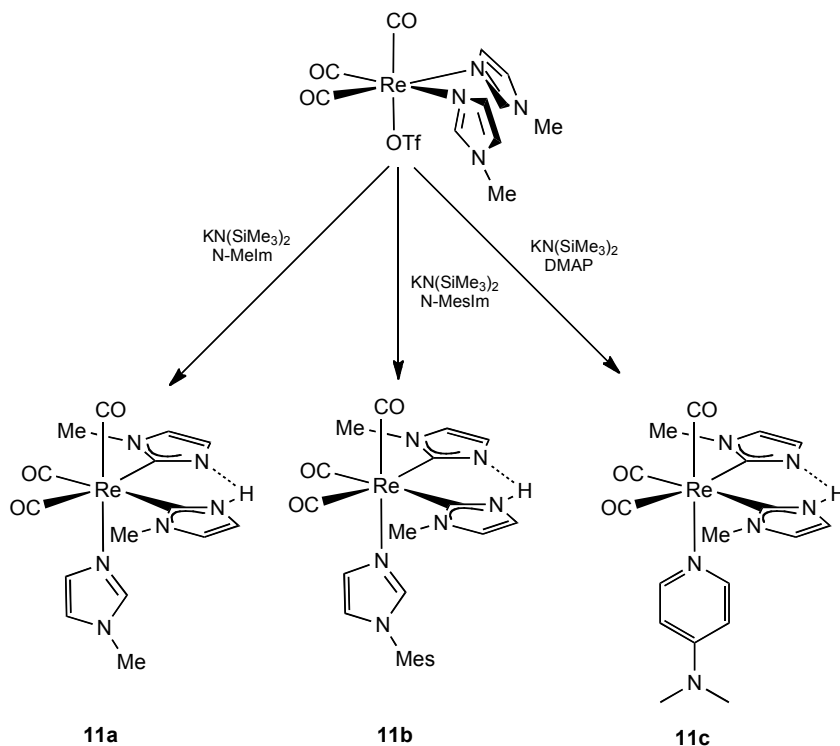


Esquema 2.18 Síntesis del compuesto **11**

La síntesis del compuesto **11** a partir de [ReBr(CO)₅] es análoga a la descrita para el compuesto **10**, mediante la sustitución térmica de dos ligandos carbonilo y posterior intercambio de bromuro por triflato (Esquema 2.18). El compuesto **11** se obtuvo como único producto de reacción, en buen rendimiento (83%) y se caracterizó analítica (C, H, N) y espectroscópicamente en disolución (para más detalles ver Parte Experimental).

La adición de un equivalente de KN(SiMe₃)₂ sobre una disolución del compuesto **11** en THF a baja temperatura, en presencia de un ligando externo L neutro (L= N-Melm, N-MesIm, 4-dimetilaminopiridina (DMAP)), da lugar, de manera prácticamente instantánea a un cambio de color en la disolución que va de

incolores a amarillo pálido. La espectroscopia de IR en disolución muestra que la reacción ha terminado, observándose una disminución en la frecuencia de las bandas correspondientes a los carbonilos de aproximadamente 40 cm^{-1} . Se obtienen así los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C-MeIm})_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{N-MeIm}$ **11a**, N-MesIm **11b**, DMAP **11c**. Esquema 2.19). Cabe señalar que los valores de ν_{CO} en los espectros de IR de los compuestos **11a-c** son extremadamente bajos (por ejemplo para **11a**, ν_{CO} : $1994, 1881\text{ cm}^{-1}$), lo que pone de manifiesto el carácter fuertemente σ -dador de los ligandos heterocíclicos coordinados al renio por el átomo de carbono C-2.



Esquema 2.19 Síntesis de los compuestos **11a-c**

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN de las nuevas especies **11a-c** muestran el mismo patrón de señales que los de los compuestos **10a-b**, con sustituyentes mesitilo en lugar de metilo. Así, en todos los casos se observa la equivalencia de los dos ligandos C-heterocíclicos, como consecuencia de la transposición de un hidrógeno entre los ligandos NH-NHC y 2-imidazolilo. En los espectros de ^1H RMN se observan, por tanto, dos singuletes entre 6.99 y 6.93 ppm, que integran por dos hidrógenos cada uno y que corresponden a los grupos CH de los ligandos NHC e imidazolilo. Para el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C-MeIm})_2(\text{N-MeIm})]$ (**11a**), que es el que presenta una mayor sencillez en el espectro de ^1H RMN (Figura 2.19), se llevó cabo un experimento de temperatura variable de RMN, de manera que se

fueron registrando los espectros de protón a temperaturas cada vez más bajas. Se empleó para ello CD_2Cl_2 como disolvente, pues es uno de los que presentan un menor punto de congelación, pero aún así a -80°C no se observó ningún cambio apreciable en el espectro. Esto parece indicar que el intercambio de protón entre los átomos de nitrógeno de los dos ligandos heterocíclicos continúa siendo rápido en la escala de tiempo de RMN incluso a tan baja temperatura.

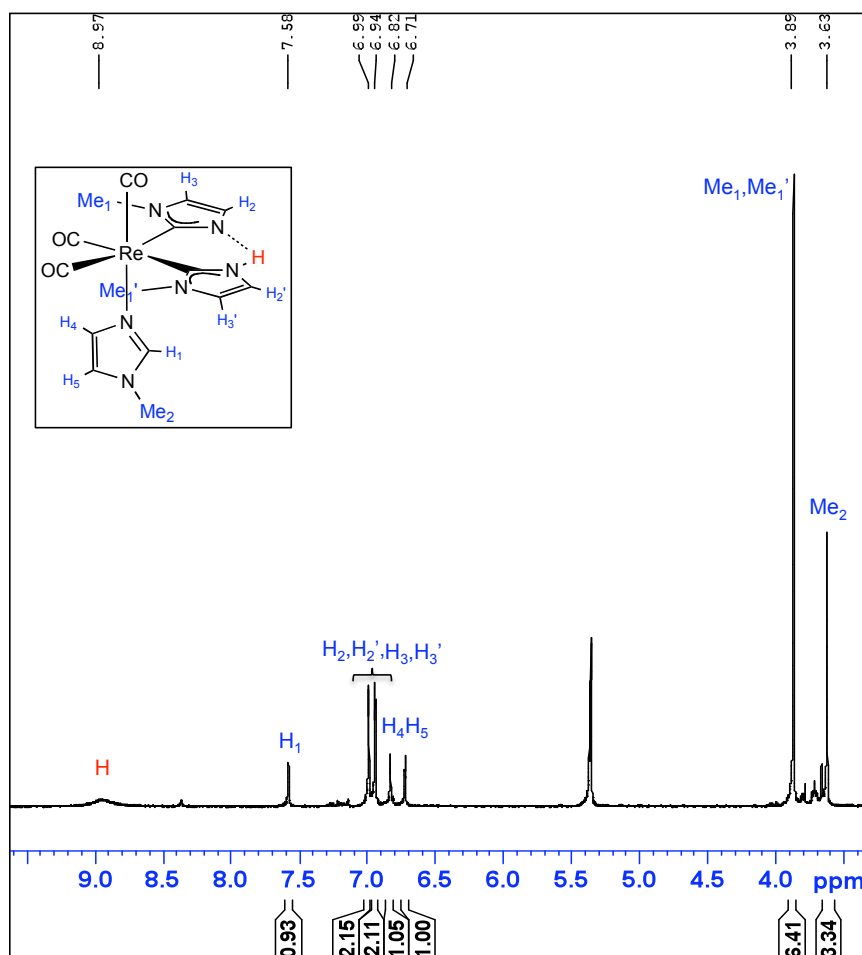


Figura 2.19 ^1H RMN del compuesto **11a**

Los espectros de ^{13}C RMN de los compuestos **11a-c** son coherentes con el proceso de intercambio rápido de H^+ ya mencionado, y por tanto, con la existencia de un plano de simetría, de manera que se observan dos señales para los ligandos carbonilo, y una señal para los dos carbonos de tipo carbénico (Re-C) a un desplazamiento químico característico (entre 177.0 y 179.4 ppm).

Si consideramos globalmente la reacción de formación de los complejos imidazolil-carbeno **10a-b** y **11a-c**, se puede apreciar que, a pesar de su aparente sencillez, implica una gran complejidad pues la adición de la cantidad equimolar de una base fuerte provoca la tautomerización de los dos ligandos N-alquilimidazol de N- a C-coordinados, además de la sustitución del triflato por el ligando externo añadido al medio de reacción. Todo ello tiene lugar en un único paso y de manera prácticamente instantánea.

2.2.3 Estudio teórico de las reacciones de desprotonación de los complejos $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_2]$.

Con el objetivo de intentar profundizar un poco en el mecanismo a través del cual tiene lugar la formación de los complejos imidazolil-carbeno llevamos a cabo un estudio teórico (DFT). Para conferir una mayor sencillez a los cálculos computacionales se ha elegido el compuesto **11a**, por ser el que presenta un menor número de átomos. En la Figura 2.20 se muestran los dos perfiles de reacción más probables (**A** y **B**) para la formación del producto **11a**.

El compuesto de partida para este estudio (intermedio **I**) es común para ambas rutas y es el resultado de la desprotonación del grupo *CH* central de uno de los dos ligandos N-metilimidazol. Tanto en la ruta A como en la ruta B la barrera energética para la formación del compuesto **11a** es de 21.5 kcal/mol, lo que es consistente con los resultados experimentales que muestran que la formación de **11a** tiene lugar rápidamente y en condiciones suaves de reacción.

El perfil energético correspondiente a la ruta A (Figura 2.20) muestra que la reacción comenzaría con la salida del ligando triflato de la primera esfera de coordinación del renio. Simultáneamente, el ligando heterocíclico desprotonado se coordinaría $\eta^2\text{-(N,C)}$, dando lugar al intermedio **IIa**, que es 17.2 Kcal/mol más estable que **I**. Aunque los intentos de localizar el estado de transición correspondiente a esta primera etapa resultaron infructuosos, la energía correspondiente a este proceso debe ser muy baja teniendo en cuenta que la pérdida del ligando triflato conduce a una especie neutra (en lugar de aniónica) y que se genera como subproducto KOTf, que es una sal insoluble en el medio de reacción. A continuación la especie **IIa** se transformaría en **IIIa** pasando por el estado de transición **TS1/IIa**, que es solamente 0.6 Kcal/mol menos estable que **IIa**, lo cual no es de extrañar dado que esta etapa consiste en una rotación del ligando N-MeIm en torno al enlace Re-N, de manera que el grupo CH central del imidazol se sitúa próximo al átomo de nitrógeno sin sustituir del ligando $\eta^2\text{-(N,C)}$ imidazolilo. Seguidamente, a través del estado de transición **TS2** se obtendría el intermedio

IVa. Esta etapa, con una barrera energética de 21.5 Kcal/mol, es la etapa limitante del proceso, y consistiría en una reorganización de los dos ligandos heterocíclicos de manera que en **IVa** ambos están coordinados al átomo de renio a través del carbono C-2. Finalmente, la coordinación del N-MeIm presente en medio de reacción daría lugar a la formación del producto **Va**, que es 21.8 Kcal/mol más estable que la especie **I** de partida.

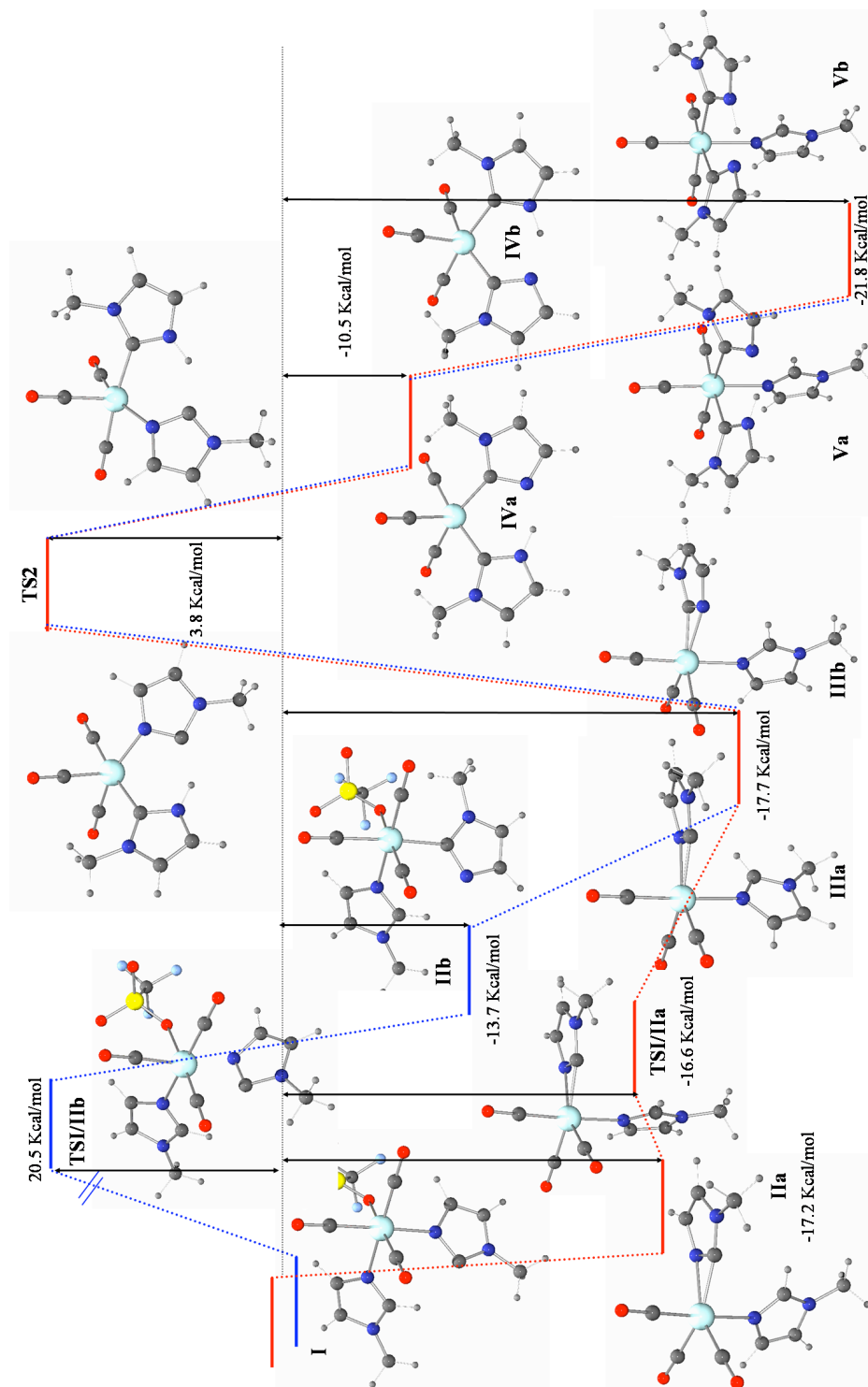


Figura 2.20 Perfiles de reacción más probables para la formación del compuesto 11a

Alternativamente a la ruta A, se encontró otro camino probable para la formación del producto final de reacción **11a** (ruta B, Figura 2.20). Partiendo del mismo producto de partida (intermedio **I**), la primera etapa para este mecanismo de reacción, sería la tautomerización del imidazol que ha experimentado la desprotonación del grupo *CH* central, para dar lugar al intermedio **IIb**, pasando por el estado de transición **TS1/IIb** que es 20.5 Kcal/mol menos estable que **I**. El siguiente paso sería la pérdida del anión triflato y la coordinación η^2 -(*N,C*) del heterociclo desprotonado para dar lugar al intermedio **IIIb**. Este intermedio **IIIb** es enantiómero del intermedio **IIIa**, por lo que el resto de etapas hasta llegar al producto final de reacción **Vb** (enantiómero de **Va**) son análogas a las que acabamos de describir en la ruta A.

Para la ruta B se ha encontrado también un estado de transición (**TS2-t2**, Figura 2.21), en el cual se produciría la tautomerización del imidazol que no ha sido desprotonado, antes de la salida del anión triflato de la esfera de coordinación del renio. Sin embargo, la elevada barrera energética que se tendría que superar para llegar a dicho estado de transición (25.5 Kcal/mol) nos ha permitido descartarlo.

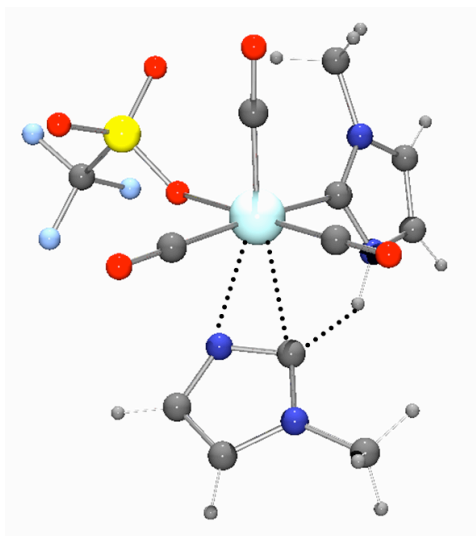
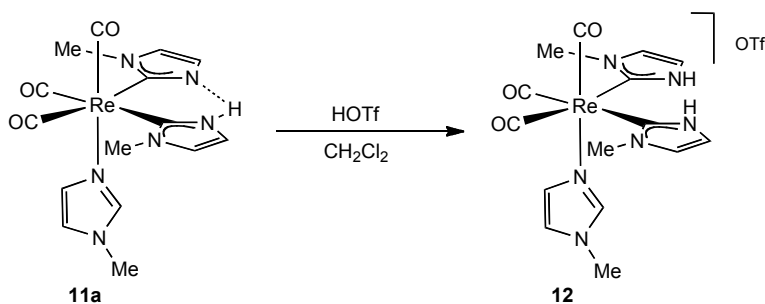


Figura 2.21 Intermedio **TS2-t2** encontrado en la ruta B

Un aspecto clave de los mecanismos propuestos son los complejos intermedios de tipo η^2 -(*N,C*)-imidazolilo, que hacen que la disociación del ligando triflato pueda tener lugar sin pasar por una especie pentacoordinada, cuya energía presumiblemente sería muy elevada. Complejos η^2 -(*N,C*)-imidazolilo de Sc y U estables han sido recientemente publicados por P. L. Diaconescu y colaboradores.⁶¹

2.2.4 Reacción del compuesto 11a con HOTf. Síntesis del bis(carbeno) 12.

La adición de un equivalente de HOTf sobre una disolución de **11a** en CH_2Cl_2 da lugar a la protonación del átomo de nitrógeno del ligando imidazolilo, y con ello a la formación del producto **12** (Esquema 2.20). En el espectro de IR de la disolución resultante, se observa que el patrón correspondiente a un fragmento *fac*-tricarbonílico se mantiene, pero las bandas ν_{CO} aparecen a frecuencias considerablemente mayores (pasando de 1994, 1881 cm^{-1} a 2012, 1913, 1886 cm^{-1}), lo que indica que el compuesto **11a** se ha protonado. El producto de esta reacción resultó ser estable, de manera que pudo ser aislado como un sólido amarillo, que se caracterizó analíticamente (C, H, N) y espectroscópicamente en disolución.



Esquema 2.20 Síntesis del compuesto 12

En el espectro de ^1H RMN de **12** en CD_2Cl_2 observamos una única señal ancha a 10.56 ppm para los dos grupos NH presentes en la molécula, así como dos señales que integran cada una por dos hidrógenos (a 7.08 y 6.98 ppm) y que asignamos a los grupos CH de los ligandos NHC. Los dos grupos metilo de estos dos ligandos NHC dan lugar a un singulete que integra por seis átomos de hidrógeno a 3.91 ppm. Estos datos muestran la equivalencia de estos dos ligandos debido a la existencia de un plano de simetría en la molécula. Además de estas señales también se observan las correspondientes a un N-MeIm coordinado al átomo de renio.

El espectro de ^{13}C RMN del compuesto **12** confirmó la existencia del plano de simetría antes mencionado, observándose dos señales para los tres ligandos carbonilo a 198.0 y 195.6 ppm. Se observa también la señal más característica de los ligandos carbeno N-heterocíclico, que es un singulete de baja intensidad a 175.0 ppm correspondiente a los dos carbonos carbénicos. Este desplazamiento químico es similar al encontrados para otros complejos que poseen un ligando NHC unido a un fragmento metálico de renio (I).⁶⁰

La estructura en estado sólido del compuesto **12** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 2.22 se muestra una representación gráfica del catión presente la misma y en la Tabla 2.11 se recogen las distancias y ángulos más significativos de dicho compuesto.

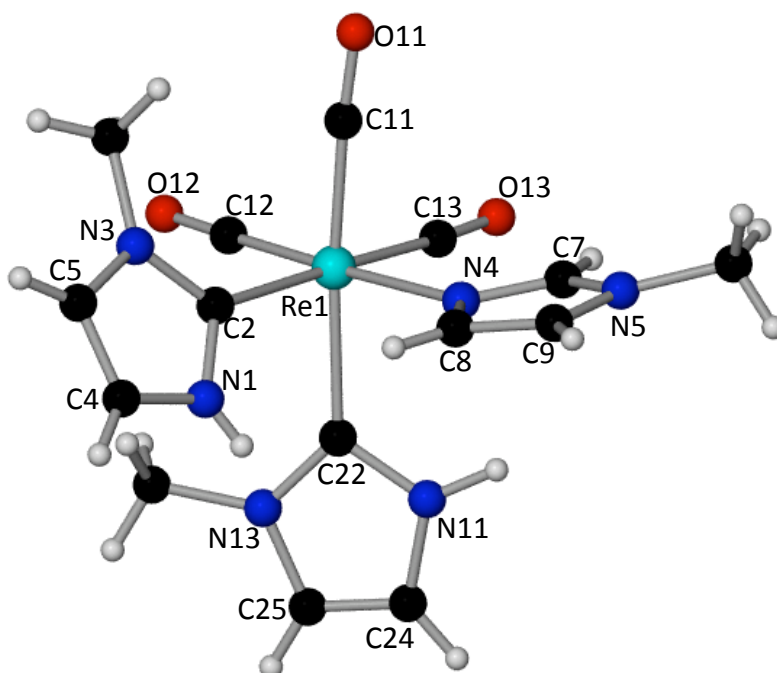


Figura 2.22 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **12**

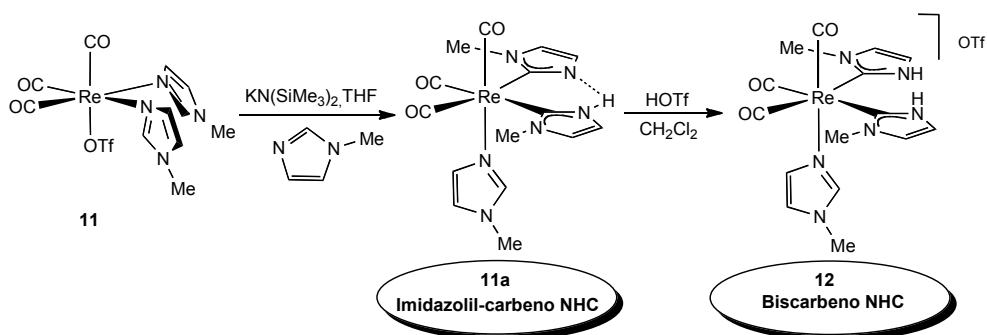
Distancias de enlace (Å)			
Re1-C2	2.185(5)	N3-C2	1.357(6)
Re1-C22	2.183(6)	N3-C5	1.381(7)
Re1-N4	2.220(4)	N1-C4	1.379(7)
Re1-C11	1.889(7)	C5-C4	1.320(8)
Re1-C12	1.936(6)	N11-C22	1.363(7)
Re1-C13	1.922(7)	N13-C22	1.352(6)
C11-O11	1.172(7)	N13-C25	1.382(7)
O12-C12	1.149(7)	N11-C24	1.388(7)
O13-C13	1.168(7)	C25-C24	1.292(8)
N1-C2	1.342(7)		

Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re1	178.8(5)	C22-Re1-N4	86.08(17)
O12-C12-Re1	176.5(5)	N4-Re1-C2	89.16(17)
O13-C13-Re1	175.9(5)	N3-C2-N1	103.2(4)
C2-Re1-C22	86.52(18)	N13-C22-N11	102.2(5)

Tabla 2.11 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **12**

El catión de **12** consta de un fragmento organometálico en el que el átomo de renio se encuentra en un entorno de coordinación aproximadamente octaédrico, con los tres ligandos carbonilo en disposición facial. En las otras tres posiciones de coordinación se encuentran un ligando N-metilimidazol y dos ligandos NHC. Las distancias Re-C de 2.183(6) y 2.185(5) Å, son muy similares a las encontradas para los productos **10a** y **10b** y a las de otros complejos que poseen ligandos NHC unidos a un átomo de renio. En la Figura 2.21 se puede observar asimismo que, como consecuencia de la protonación, los dos ligandos NH-NHC pierden la coplanaridad observada en los complejos de tipo imidazolil-NHC, y que hemos comentado previamente en la presente Memoria (ver por ejemplo la Figura 2.17 en la pag. 100).

Si se tiene en cuenta la transformación global del compuesto bis(imidazol) **11** al bis(carbeno) **12** (Esquema 2.21), puede considerarse que la adición de la cantidad equimolar de base promueve la tautomerización de un ligando N-metilimidazol de N- a C-coordinado y la adición de HOTf completa la tautomerización del N-MeIm a NH-NHC (de manera análoga a lo que hemos visto que ocurría para el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_3]\text{OTf}$ (**8**)). Sin embargo, simultáneamente a este proceso, se produce una tautomerización del otro ligando N-MeIm a NH-NHC sin que intervenga ningún agente externo, reacción de gran interés y que apenas cuenta con precedentes bibliográficos.³¹ Cabe resaltar igualmente la caracterización del compuesto **11a**, que podría considerarse un intermedio en este proceso global, y en el que formalmente coexisten un ligando N-metilimidazol, un ligando imidazolilo y un ligando NH-NHC coordinados al mismo átomo de renio.



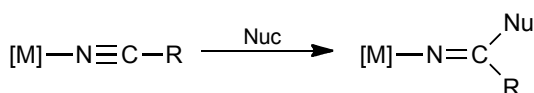
Esquema 2.21 Transformación del compuesto bis(*N*-MeIm) **11** en el bis(NHC) **12**

3. Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_2(\text{L})]\text{BAR}'_4$ y estudio de su reactividad frente a bases fuertes.

En los Capítulos 1 y 2 de la presente Memoria se recogen los resultados correspondientes al estudio de la reactividad de los intermedios generados al desprotonar el grupo CH central de un N-alquilimidazol coordinado a un fragmento organometálico. Una vez que se ha producido la desprotonación, la especie así generada es altamente reactiva, y experimenta una tautomerización para dar lugar a un compuesto con un ligando 2-imidazolilo (precursor de ligandos NHC),⁶² o bien ataca nucleofílicamente alguna posición con cierto carácter electrófilo de la molécula.^{50, 62b} Hemos encontrado además que ligeras variaciones en el fragmento metálico (como el sustituyente de los ligandos N-RIm, o la naturaleza de los otros ligandos presentes) dan lugar a cambios drásticos en su reactividad frente a bases fuertes.

Nos pareció interesante continuar nuestro estudio preparando compuestos de fórmula general $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_2(\text{L})]^+$ en los que L no fuera un heterociclo aromático, sino de diferente naturaleza. El ligando L debe ser además neutro (para que el compuesto sea en su conjunto catiónico), y compatible con el empleo de una base fuerte, para poder realizar así la desprotonación de uno de los ligandos N-alquilimidazol fácilmente.

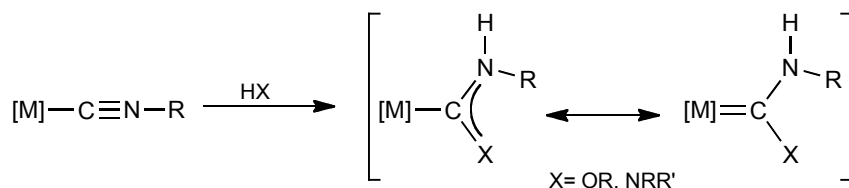
La coordinación a fragmentos metálicos de nitrilos, isonitrilos, aldehidos, u otras moléculas orgánicas que contienen enlaces múltiples carbono-heteroátomo, los activa frente a adiciones nucleófilas que, de no estar coordinados no experimentarían. En el caso de los ligandos nitrilo, las adiciones de nucleófilos próticos como alcoholes o aminas (primarias o secundarias), simples o funcionalizados, han sido extensamente estudiadas.⁶³ Por el contrario, el empleo de nucleófilos no próticos, que dan lugar a especies azavinilideno (Esquema 3.1), es mucho más limitado.⁶⁴



Esquema 3.1 Ataque de un nucleófilo no prótico a un nitrilo coordinado

En la misma dirección apuntan las revisiones de la reactividad de ligandos isonitrilo,⁶⁵ que han mostrado que la gran mayoría de los ejemplos publicados se basan en la adición de nucleófilos próticos en los que el átomo dador es un N o un O sp^3 , como aminas primarias o secundarias o alcoholes.^{65, 66} Se produce así la

formación de complejos carbeno metálicos estabilizados por la presencia de un heteroátomo en posición α (Esquema 3.2). El empleo de isocianuros funcionalizados, que contienen en la misma molécula el nucleófilo y el grupo isocianuro, da lugar mediante cicloadiciones 1,2 intramoleculares, a la formación de complejos con ligandos carbeno heterocíclicos.⁶⁷

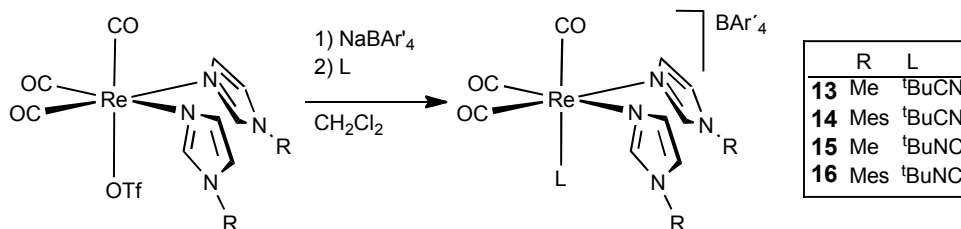


Esquema 3.2 Formación de un carbeno estabilizado por un heteroátomo, mediante el ataque de un nucleófilo a un isonitrilo

En la segunda parte de este Capítulo se estudiará la reactividad de los compuestos $[Re(CO)_3(N-RIm)_2(L)]^+$ en los que L es una fosfina. La elección de este ligando se debe a que, en general, las fosfinas (PR_3) son buenos ligandos σ -dadores, inertes, y muchos de ellos accesibles comercialmente. Presentan además propiedades estéricas y electrónicas que pueden modificarse variando los sustituyentes, de manera que podríamos plantearnos aislar los complejos carbeno NHC, análogos a los de Arduengo, modulando las propiedades de la fosfina empleada.

3.1 Síntesis de los compuestos $[Re(CO)_3(N-RIm)_2(L)]BAR'_4$ (13-16), donde L es un nitrilo o un isonitrilo.

La preparación de los compuestos $[Re(CO)_3(N-RIm)_2(L)]BAR'_4$ (13-16) ($R = Me, Mes$; $L = {}^tBuNC, {}^tBuCN$) se realiza añadiendo un equivalente del ligando L correspondiente, sobre una disolución que contiene cantidades equimolares del complejo $[Re(OTf)(CO)_3(N-RIm)_2]$ y de la sal $NaBAR'_4$ en CH_2Cl_2 . El empleo de la sal de sodio de tetraarilborato se debe a que los ligandos nitrilo e isonitrilo no son lo suficientemente nucleófilos como para sustituir al triflato de la esfera de coordinación del metal. Los productos 13-16 se obtuvieron como únicos productos de reacción y en buenos rendimientos (Esquema 3.3).



Esquema 3.3 Síntesis de los compuestos 13-16

Los compuestos **13-16** se caracterizaron mediante métodos espectroscópicos en disolución (IR, ^1H y ^{13}C RMN), y mediante análisis elemental (C, H, N).

El espectro de IR en disolución de los compuestos **13** y **14**, con un ligando trimetilacetnitrilo (^tBuCN), muestra, en la zona donde aparecen las señales de los ligandos carbonilo, un patrón característico de un fragmento *fac*-{Re(CO)₃} catiónico (a 2034, y 1924 cm⁻¹ para, por ejemplo, el compuesto **13**).

El espectro ^1H RMN del compuesto catiónico **13** está de acuerdo con la estequiometría y geometría propuestas en el Esquema 3.3, de manera que muestra la existencia de un plano de simetría que hace a los dos ligandos N-metilimidazol equivalentes. Se observa así un singulete a 3.72 ppm, que integra por 6 hidrógenos y que corresponde a los dos grupos metilo y 2 multiplotes que integran como 2 hidrógenos cada uno de ellos y que corresponden a los grupos CH de los ligandos imidazol. La señal del grupo CH central de los N-metilimidazoles no se observa, debido a que se encuentra solapada con una de las señales correspondientes al contraanión BAR'₄⁻. Se observa además un singulete a 1.44 ppm que integra por 9 hidrógenos y que corresponde a los 3 metilos del grupo *tert*-butilo, confirmando así la incorporación del ligando nitrilo.

El espectro de ^{13}C RMN del compuesto **13**, es consistente con la existencia del plano de simetría comentado anteriormente, observándose, por ejemplo, 2 señales, una del doble de intensidad que la otra, a 192.6 y 192.1 ppm y que corresponden a los tres ligandos carbonilo. Para el ligando trimetilacetnitrilo se observan un singulete de gran intensidad a 29.8 ppm y otro de intensidad moderada a 27.4 ppm correspondientes al ^tBu, y un singulete de baja intensidad a 129.7 ppm que corresponde al carbono sp, N≡C-^tBu.

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto [Re(CO)₃(N-MesIm)₂(NC^tBu)]BAR'₄ (**14**), análogo a **13** con N-MesIm en lugar de N-MeIm, son similares a los que acabamos de comentar para el compuesto **13** y se encuentran recogidos en la Parte Experimental de esta Memoria.

En los espectros de IR en disolución de los compuestos con un ligando *terc*-butilisocianuro **15** y **16** se observa, además de las señales características de un fragmento *fac*-{Re(CO)₃} catiónico, una señal de baja intensidad a 2186 cm⁻¹ correspondiente a la frecuencia de vibración de tensión del enlace C≡N. Esta frecuencia difiere notablemente de la del ^tBuNC libre, a 2139 cm⁻¹ en el mismo disolvente (CH₂Cl₂), indicando por tanto que en ambos compuestos el isocianuro se encuentra coordinado al centro metálico.

Los espectros de ¹H y ¹³C RMN de los compuestos [Re(CO)₃(N-RIm)₂(^tBuNC)]BAR'₄ (**15** y **16**), son similares a los de los compuestos **13** y **14** en los que el ligando L es un nitrilo en lugar de un isocianuro. Se observa así, la existencia de un plano de simetría, que hace equivalentes a los dos N-RIm y a dos de los tres ligandos carbonilo. Ambos espectros muestran además, que en ambos compuestos, se ha producido la incorporación de un ligando *terc*-butilisocianuro por cada fragmento {Re(CO)₃(N-RIm)₂} (ver Parte Experimental).

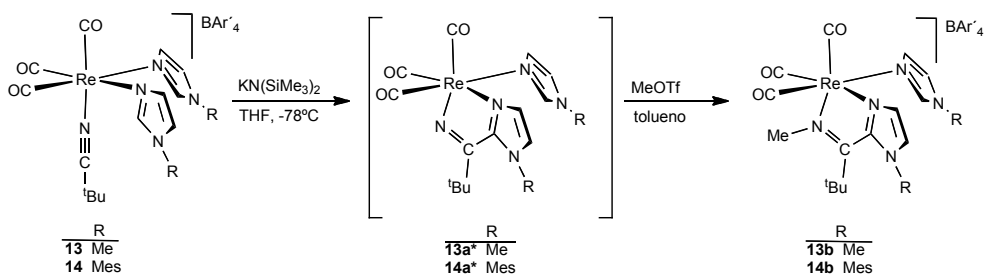
3.2 Reactividad de los compuestos [Re(CO)₃(N-RIm)₂(^tBuCN)]BAR'₄ (**13**, **14**)

La adición de la cantidad equimolar de KN(SiMe₃)₂ sobre una disolución de [Re(CO)₃(N-MeIm)₂(^tBuCN)]BAR'₄ (**13**) en THF a -78 °C, da lugar de manera casi instantánea, a una disminución de la frecuencia de las bandas ν_{CO}, que pasan de 2034, 1924 cm⁻¹ a 1994, 1883, 1866 cm⁻¹. Esto permite suponer que se ha producido la desprotonación del grupo CH central de uno de los ligandos imidazol, dando lugar a la formación de un compuesto neutro. La reacción de desprotonación del compuesto con dos ligandos N-mesitilimidazol **14** es análoga a la anterior, observándose en el espectro de IR en disolución una disminución de los valores ν_{CO} de 2036, 1926 cm⁻¹ a 1996, 1885, 1868 cm⁻¹.

Desafortunadamente, estos productos neutros, resultantes de la adición de la cantidad equimolar de una base fuerte a los compuestos **13** ó **14**, no pudieron ser aislados ni caracterizados debido a su elevada reactividad. Por este motivo nos pareció adecuado hacerlos reaccionar *in situ* frente a electrófilos orgánicos pequeños (como MeOTf y HOTf), para intentar aislar y caracterizar los productos finales, en caso de resultar más estables que los anteriores.

Los derivados neutros, resultantes de la desprotonación de los compuestos **13** y **14** (que llamaremos **13a*** y **14a*** respectivamente) serán previsiblemente los productos generados por el ataque nucleófilo del carbono de tipo carbénico sobre el átomo de carbono sp del ligando nitrilo (Esquema 3.4). La reacción de **13a*** y **14a***

con la cantidad equimolar, en cada caso, de MeOTf, da lugar a un aumento considerable de la frecuencia de las bandas correspondientes a los carbonilos en los espectros de IR (de 1994, 1883, 1866 cm^{-1} a 2030, 1920 cm^{-1} para **13a***, y de 1996, 1885, 1868 cm^{-1} a 2032, 1931 cm^{-1} para **14a***) lo que nos permite proponer la formación de los productos catiónicos **13b** y **14b** (Esquema 3.4).



Esquema 3.4 Síntesis de los compuestos **13b** y **14b**

Los compuestos **13b** y **14b** se obtuvieron como únicos productos de reacción, con buenos rendimientos y se caracterizaron espectroscópicamente en disolución (IR, ^1H y ^{13}C RMN) y mediante análisis elemental (C, H, N) en estado sólido.

El espectro de ^1H RMN del compuesto **13b** se muestra en la Figura 3.1, y como se puede apreciar, es consistente con la geometría propuesta en el Esquema 3.4. En este espectro se aprecia, además de las señales características del contraanión BAR'_4 , la no equivalencia de los dos ligandos N-heterocíclicos, de manera que se observan, por ejemplo, dos singuletes para los dos grupos metilo de estos ligandos. De manera consistente con que haya tenido lugar una reacción de desprotonación de uno de los grupos CH centrales de un N-MeIm, se observan las señales correspondientes a 5, en lugar de 6, grupos CH para los imidazoles. Se observa, además, un singulete que integra por tres átomos de hidrógeno y que corresponde al grupo metilo sobre el nitrógeno del nitrilo, procedente de la reacción con MeOTf.

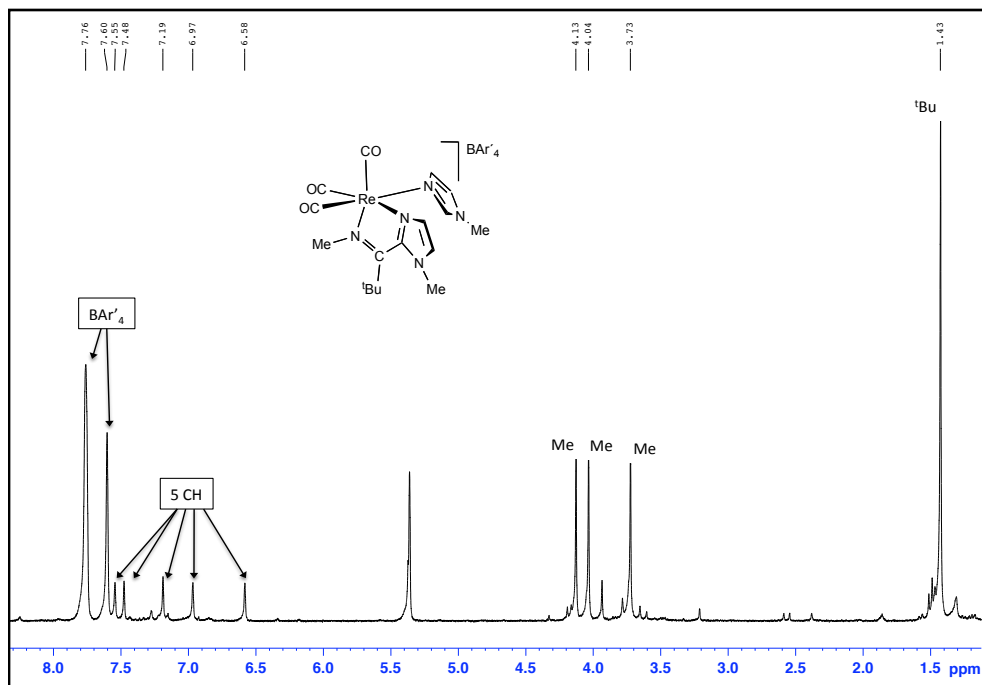


Figura 3.1 Espectro de ^1H RMN del compuesto **13b**

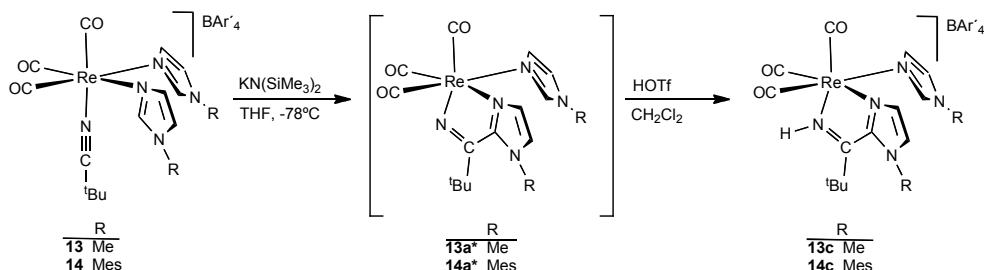
El espectro de ^{13}C RMN del compuesto **13b** es consistente con la estructura propuesta. Se observan así 3 señales diferentes para los 3 ligandos carbonilo, a 195.9, 195.8 y 195.2 ppm, lo que indica que no hay ningún elemento de simetría en la molécula. La señal más significativa es, en este espectro, un singulete a 178.3 ppm que asignamos al átomo de carbono del nitrilo que ha pasado de sp a sp^2 .

En el Esquema 3.4 se muestra la formación del producto **13b**. En primer lugar, la adición de base al compuesto **13** deprotonaría un grupo CH central de uno de los imidazoles. El átomo de carbono desprotonado atacaría nucleófilamente al átomo de carbono del nitrilo, que al encontrarse coordinado al centro metálico tiene un mayor carácter electrofílico. Se obtiene así el producto de acoplamiento C-C, **13a***, debido, al menos en parte, a que la formación de un metalacido de 5 miembros es, en general, muy favorable. El elevado carácter nucleófilo del átomo de nitrógeno procedente del nitrilo hace que esta especie presente una elevada reactividad, y la adición de triflato de metilo da lugar al producto de metilación del nitrógeno mencionado (compuesto **13b**).

La formación del compuesto **14b** tiene lugar análogamente a como acabamos de describir para **13b**. Sus datos espectroscópicos son similares y consistentes con

la geometría propuesta, y se encuentran recogidos en la Parte Experimental de esta Memoria.

La reacción de los derivados neutros **13a*** y **14a*** con un equivalente de HOTf en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente, da lugar a la formación de los productos **13c** y **14c** respectivamente, como únicos productos de reacción (Esquema 3.5). De manera análoga a la reacción con MeOTf, se produce la protonación del átomo de nitrógeno procedente del nitrilo.



Esquema 3.5 Síntesis de los compuestos **13c** y **14c**

Los compuestos **13c** y **14c** se caracterizaron analítica (C, H, N) y espectroscópicamente en disolución (IR, ¹H y ¹³C RMN). El espectro de IR de los productos **13c** y **14c** es el característico de un fragmento *fac*-{Re(CO)₃} catiónico, y similar al de **13b** y **14b** respectivamente.

La señal más significativa del espectro de ¹H RMN del compuesto **13c** es un singlete ancho a 10.09 ppm que corresponde al grupo NH formado como consecuencia de la reacción de protonación. Las demás señales de este espectro son análogas a las del producto de metilación **13b**, que ya hemos comentado previamente.

El espectro de ¹³C RMN del compuesto **13c** es consistente con la estructura propuesta, siendo la señal más característica la del carbono sp² de tipo imínico que se observa a 182.2 ppm. Este desplazamiento químico, muy parecido al de los compuestos **13b**, **14b** y **14c**, es similar al encontrado para otros ligandos imina coordinados a un fragmento organometálico de Re(I) (Figura 3.2).^{5a,68}

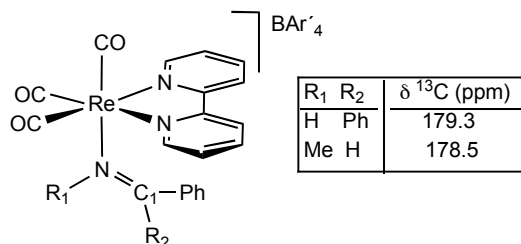


Figura 3.2 Desplazamientos químicos del carbono imínico (C_1) de otros compuestos derivados del fragmento fac- $\{Re(CO)_3\}$

Los datos de RMN (^1H y ^{13}C) del compuesto **14c** son análogos a los del compuesto **13c** que acabamos de describir.

Los intentos de cristalización de los derivados **13b**, **c** y **14b**, **c** resultaron infructuosos. Con el objetivo de poder determinar la estructura molecular de alguno de estos compuestos mediante difracción de rayos X de monocristal, y poder así confirmar las estructuras propuestas en base a los datos espectroscópicos en disolución, preparamos uno de estos productos con triflato como contraión. Para ello, una vez desprotonado el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_2(\text{tBuCN})]\text{BAR}^-\text{4}$ (**14**), se lleva a cabo su procesamiento en tolueno, disolvente en el que la sal $\text{KBAR}^-\text{4}$ (subproducto de la reacción) es insoluble. A continuación se añade HOTf para dar lugar a la formación del compuesto **14c'**, en el que el catión es idéntico al del producto **14c**, pero el contraión es OTf. El rendimiento de la reacción disminuye notablemente debido a la baja solubilidad del intermedio **14a*** en tolueno.

Los espectros de IR, ^1H y ^{13}C RMN en disolución del compuesto **14c'** son, como cabe esperar, análogos a los del producto **14c**.

La estructura en estado sólido del compuesto **14c'** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3.3 se muestra una representación gráfica del catión presente en la sal **14c'**, y las distancias y ángulos más relevantes se encuentran recogidos en la Tabla 3.1.

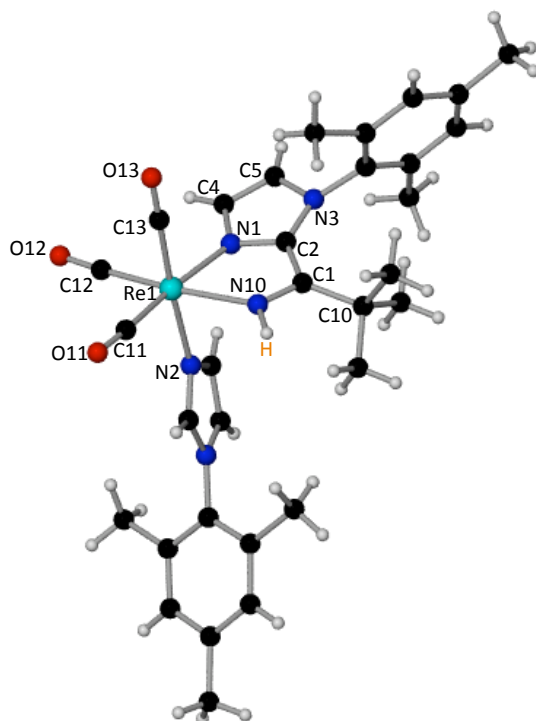


Figura 3.3 Representación gráfica del catión presente en **14c'**

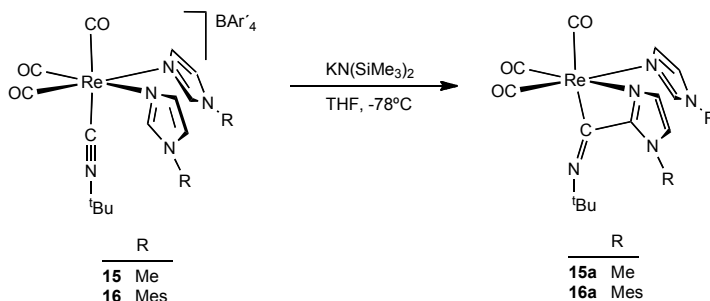
Distancias de enlace (Å)			
Re1-C11	1.926(4)	N3-C2	1.374(4)
Re1-C12	1.919(4)	N3-C5	1.372(4)
Re1-C13	1.905(4)	N1-C4	1.367(4)
Re1-N1	2.154(3)	C5-C4	1.349(4)
Re1-N10	2.158(3)	N10-C1	1.284(4)
Re1-N2	2.193(3)	C1-C2	1.473(4)
C11-O11	1.149(4)	N1-C2	1.340(4)
O12-C12	1.184(4)	O13-C13	1.153(4)
C1-C10	1.525(4)		
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re1	173.3(3)	Re1-N1-C2	116.4(2)
O12-C12-Re1	176.4(3)	N1-C2-N3	108.2(3)
O13-C13-Re1	178.8(3)	C2-C1-C10	126.7(3)
Re1-N10-C1	122.4(2)	N10-C1-C10	122.1(3)
N10-C1-C2	110.6(4)		

Tabla 3.1 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **14c'**

La estructura en estado sólido del catión del compuesto **14c'** coincide con la propuesta a partir de sus datos espectroscópicos en disolución. Este catión consta de un átomo de renio central rodeado de tres ligandos carbonilo en una disposición facial, un mesitilimidazol y dos átomos de nitrógeno de un ligando bidentado, en un entorno de coordinación aproximadamente octaédrico. El ligando bidentado N-dador, se forma por el acoplamiento del carbono central de uno de los imidazoles (C2) y el carbono sp del ligando trimetilacetoniitrilo (C1). Se produce así la formación de un nuevo enlace C-C y de un metalaciclo de 5 eslabones formado por los átomos Re1-N1-C2-C1-N10. El átomo de carbono C1, como consecuencia del ataque nucleófilo que experimenta, pasa de ser un Csp a un Csp², siendo la suma de los ángulos N10-C1-C2, C2-C1-C10 y N10-C1-C10 de aproximadamente 360° (359.4°). La distancia C1-N10 (1.284(4) Å) es característica de un enlace doble C=N y las distancias C1-C2 y C1-C10 (de 1.473(4) y 1.525(4) Å, respectivamente) corresponden a enlaces simples C-C, lo que es consistente con el carácter imínico de C1.

3.3 Reactividad de los compuestos [Re(CO)₃(N-RIm)₂(^tBuNC)]BAR'₄ (**15**, **16**)

La reacción de los compuestos [Re(CO)₃(N-RIm)₂(^tBuNC)]BAR'₄ (R= Me, **15**; Mes, **16**) con la cantidad equimolar de KN(SiMe₃)₂ en THF conduce a la formación de los compuestos **15a** y **16a** respectivamente (Esquema 3.6). Estos compuestos se obtienen como únicos productos de reacción y en buenos rendimientos. Los productos **15a** y **16a** se caracterizaron por medio de técnicas espectroscópicas en disolución (IR y RMN), y en el caso de **16a**, su estructura en estado sólido se determinó empleando difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 3.6 Síntesis de los compuestos **15a** y **16a**

En los espectros de IR de los compuestos **15a** y **16a** se observan las bandas correspondientes a los carbonilos, que aparecen a frecuencias menores que las de

los compuestos de partida **15** y **16** respectivamente, debido a que estos productos de reacción son neutros en lugar de catiónicos. Se observa además, la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace $C\equiv N$ del isonitrilo (a 2186 cm^{-1} tanto para **15** como para **16**), lo que permite proponer que se ha producido un ataque nucleófilo sobre este átomo de carbono, de manera análoga a lo encontrado para los complejos con ligandos nitrilo **13** y **14**.

El espectro de ^1H RMN del compuesto **15a** muestra la pérdida de simetría en la molécula, de manera que se observan cinco señales de los grupos CH de los dos imidazoles (a 7.46, 7.01, 6.88, 6.79 y 6.56 ppm), dos singuletes para los metilos (a 3.99 y 3.65 ppm) y un singulete a 1.31 ppm que integra por 9 hidrógenos y que asignamos al grupo *terc*-butilo (Figura 3.4).

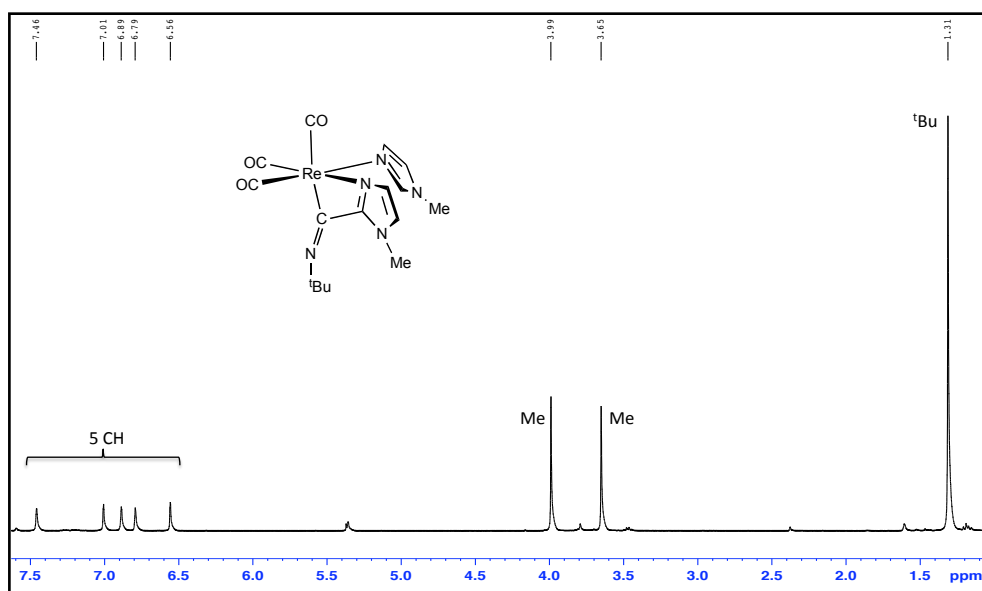


Figura 3.4 Espectro de ^1H RMN del compuesto **15a**

El espectro de ^{13}C RMN de **15a** es consistente con la estructura propuesta (Figura 3.5). En el mismo se observan tres señales a 201.7, 200.6 y 198.9 ppm que corresponden a los tres ligandos carbonilo, lo que confirma la pérdida del plano de simetría que existía en el compuesto precursor **15**. En este espectro la señal más significativa es la del carbono coordinado al átomo de renio, que se observa como un singulete de baja intensidad a 195.4 ppm.

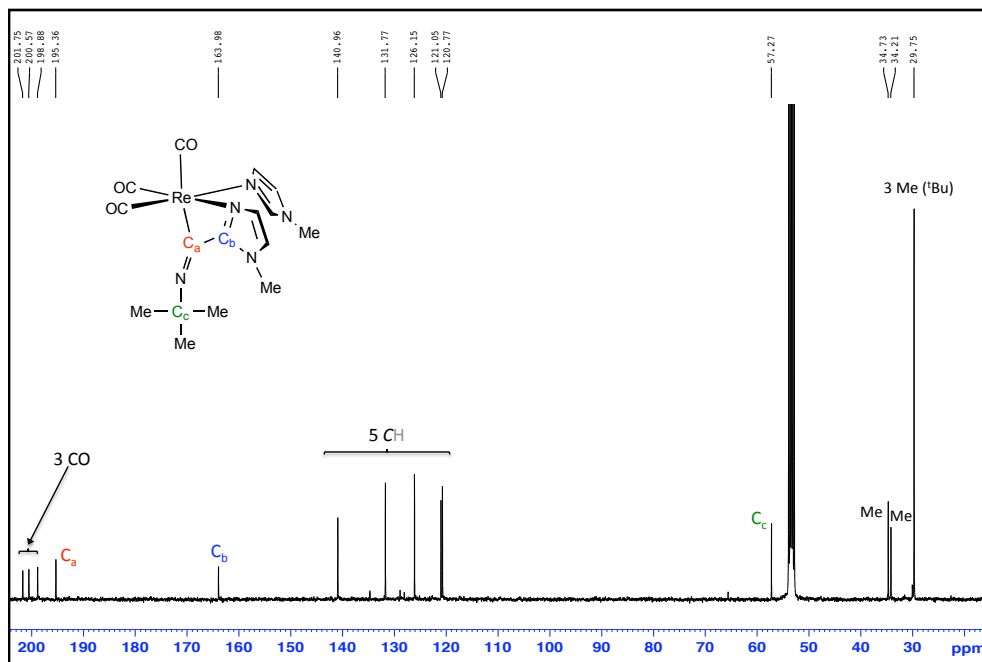


Figura 3.5 Espectro de ^{13}C RMN del compuesto **15a**

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **16a**, con sustituyentes mesitilo en lugar de metilo en los imidazoles, son similares a los del compuesto **15a** y se encuentran recogidos en la Parte Experimental de esta Memoria.

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **16a** en CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuáles resultó adecuado para llevar a cabo una determinación de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 3.6 y Tabla 3.2).

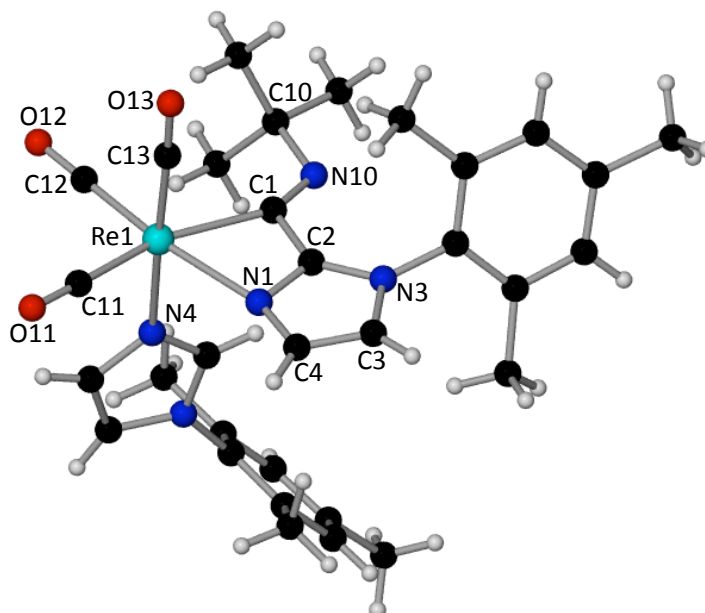


Figura 3.6 Representación gráfica del compuesto **16a**

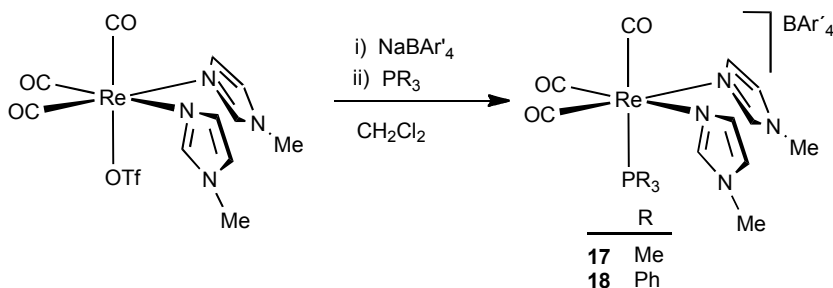
Distancias de enlace (Å)			
Re1-C11	1.934(3)	N3-C2	1.365(4)
Re1-C12	1.908(3)	N1-C2	1.330(4)
Re1-C13	1.890(3)	N3-C3	1.383(4)
Re1-N1	2.202(3)	N1-C4	1.365(4)
Re1-N4	2.191(2)	C3-C4	1.354(4)
Re1-C1	2.246(3)	N10-C1	1.276(4)
C11-O11	1.151(4)	C1-C2	1.489(4)
O12-C12	1.159(4)	O13-C13	1.163(4)
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re1	176.8(3)	Re1-C1-N10	150.8(2)
O12-C12-Re1	177.4(3)	N10-C1-C2	119.1(3)
O13-C13-Re1	179.3(3)	N1-C2-N3	109.7(3)
C1-Re1-N1	62.7(1)	C1-C2-N1	110.2(3)
Re1-C1-C2	90.0(2)	C1-C2-N3	140.0(3)

Tabla 3.2 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **16a**

Como se observa en la Figura 3.6, la molécula de **16a** consta de un fragmento *fac*-{Re(CO)₃}, donde el átomo de renio tiene además coordinados un N-mesitilimidazol y un ligando bidentado κ^2 (N,C). El entorno de coordinación del renio es aproximadamente octaédrico, siendo el ángulo C1-Re1-N1 de 62.7 ° el que más difiere de 90 °, como correspondería a un octaedro regular. Este ángulo es, no obstante, muy pequeño, lo que se debe fundamentalmente a que los átomos C1 y N1 forman parte de un metalaciclo de 4 eslabones. Éste se forma como consecuencia del ataque nucleofílico del carbono desprotonado de uno de los imidazoles (C2) al carbono sp del ligando *terc*-butilisocianuro (C1), dando lugar a la formación de un nuevo enlace C-C. Como cabe esperar, el carbono C1 presenta en el compuesto **16a** una hibridación sp² tal y como pone de manifiesto que la suma de los ángulos alrededor del mismo sea prácticamente de 360° (359.9°). Las distancias de enlace Re1-C1, de 2.246(3) Å, y C1-N10, de 1.276(4) Å, permiten proponer un enlace sencillo y uno doble respectivamente.

3.4 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{L})]\text{BAR}'_4$ (**17**, **18**), donde **L** es una fosfina.

Los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{L})]\text{BAR}'_4$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, **17**; PPh_3 , **18**) se prepararon añadiendo la cantidad estequiométrica de la fosfina correspondiente sobre una disolución que contenía una mezcla equimolar de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2]$ y NaBAR'_4 en CH_2Cl_2 . Estos productos de reacción se obtienen como sólidos microcristalinos blancos en buen rendimiento (Esquema 3.7).



*Esquema 3.7 Síntesis de los compuestos **17** y **18***

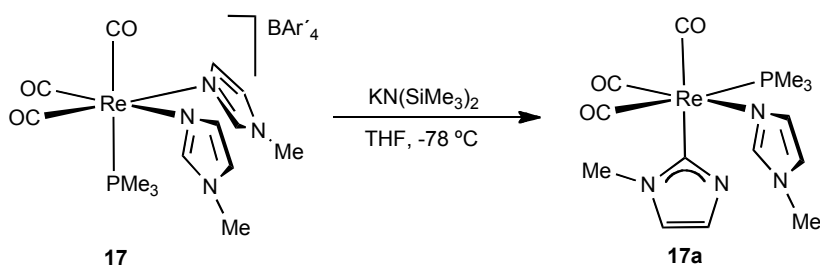
Los nuevos compuestos se caracterizaron mediante métodos espectroscópicos en disolución y mediante análisis elemental (C, H, N) en estado sólido. Los espectros de IR en CH_2Cl_2 de los compuestos **17** y **18** son muy similares, observándose las bandas características de un compuesto catiónico con un fragmento *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ (a 2034, 1938, 1912 cm^{-1} para **17**, y a 2036, 1943, 1914 cm^{-1} para **18**).

En los espectros de ^1H RMN de estos compuestos se observa, análogamente a lo que ocurría en los compuestos con un ligando nitrilo (**13** y **14**) o isonitrilo (**15** y **16**), la existencia de un plano de simetría que hace a los dos ligandos N-metilimidazol equivalentes. Se observan además las señales correspondientes a la incorporación de un ligando fosfina y un anión BAR'_4^- por cada fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2\}$.

Los espectros de ^{13}C RMN de estos compuestos son consistentes con el plano de simetría comentado anteriormente. Así, se observan únicamente dos señales (a 193.3 y 190.3 ppm para **17** y a 194.0 y 190.2 ppm para **18**) que corresponden a los tres carbonilos que tiene cada compuesto. En los espectros de ^{31}P de estos compuestos se observa una señal (a 32.2 ppm para **17** y a 20.0 ppm para **18**) que corresponde al ligando fosfina.

3.5 Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PMe}_3)]\text{BAR}'_4$ (17)

La adición de un equivalente de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ sobre una disolución de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PMe}_3)]\text{BAR}'_4$ (17) en THF a -78°C , da lugar, a una disminución significativa en la frecuencia de las bandas ν_{CO} en el espectro de IR, que pasan de 2034, 1938 y 1912 cm^{-1} a 1999, 1899 y 1877 cm^{-1} . Este cambio sustancial en la frecuencia de vibración de tensión de los ligandos carbonilo es consistente con la formación de un derivado neutro, como consecuencia de la reacción de desprotonación (Esquema 3.8).



Esquema 3.8 Síntesis del compuesto 17a

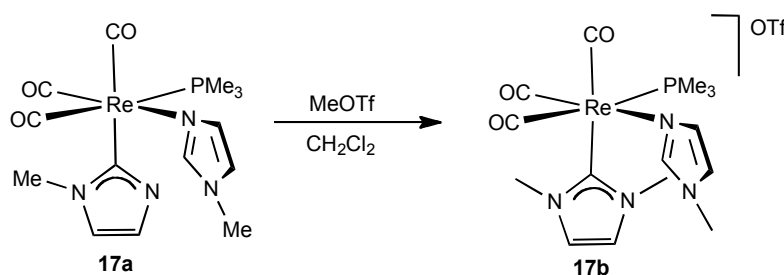
El espectro de ^1H RMN muestra la formación de un nuevo compuesto, **17a**, en el que se aprecia la pérdida de la simetría presente en el compuesto precursor. Se observan así dos singuletes, que integran cada uno por 3 hidrógenos, a 3.80 y 3.68 ppm y que corresponden a los dos grupos metilo. Se observan además cinco señales, que integran cada una por un hidrógeno, y que asignamos a los grupos CH de los ligandos 2-imidazolilo y N-MeIm. En este espectro se observa también un doblete a 1.34 ppm, que integra por 9 hidrógenos, y que corresponde a los 3 grupos metilo de la trimetilfosfina, que se acoplan con el átomo de fósforo con una constante de 6.9 Hz.

El espectro de ^{13}C RMN de **17a** es consistente con la pérdida del plano de simetría presente en el compuesto de partida. Se observan así tres dobletes de baja intensidad a (199.6, 196.5 y 196.3 ppm), que corresponden a los tres ligandos carbonilo. Las constantes de acoplamiento de los ligandos carbonilo en disposición *cis* a la trimetilfosfina son de 8.4 y 6.9 Hz, y la del CO *trans* al átomo de fósforo es de 108.1 Hz. La señal más característica de este espectro corresponde al carbono central del imidazolilo, que se observa a 171.9 ppm, desplazamiento químico característico de un átomo de carbono carbénico unido directamente al renio. Esta señal es además un doblete, con una constante de acoplamiento de 13.6 Hz, como

resultado del acoplamiento a través de dos enlaces de este carbono y el átomo de fósforo del ligando trimetilfosfina. El espectro de ^{31}P de este compuesto muestra una única señal a -29.75 ppm que corresponde al ligando PMe_3 .

El compuesto **17a** es otro ejemplo de un complejo organometálico con un ligando 2-imidazolilo, los cuales, como ya hemos comentado en los Capítulos 1 y 2 de esta Memoria, son muy escasos. El par de electrones no enlazantes que posee el nitrógeno sin sustituir del ligando imidazolilo le confiere un cierto carácter nucleófilo, de manera que es capaz de reaccionar con electrófilos, como el triflato de metilo, por ejemplo.

Cuando se hace reaccionar la cantidad equimolar de MeOTf con una disolución del compuesto **17a** en CH_2Cl_2 , se observa en el espectro de IR un aumento en las bandas ν_{CO} de unos 30 cm^{-1} , que indica que la reacción ha concluido, y que el producto resultante debe de ser catiónico (Esquema 3.9).



Esquema 3.9 Síntesis del compuesto 17b

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto **17b** en diclorometano, dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales sirvió para la determinación de su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Una representación gráfica del catión del compuesto **17b** se muestra en la Figura 3.7 y los ángulos y las distancias más representativos de este compuesto están recogidos en la Tabla 3.3.

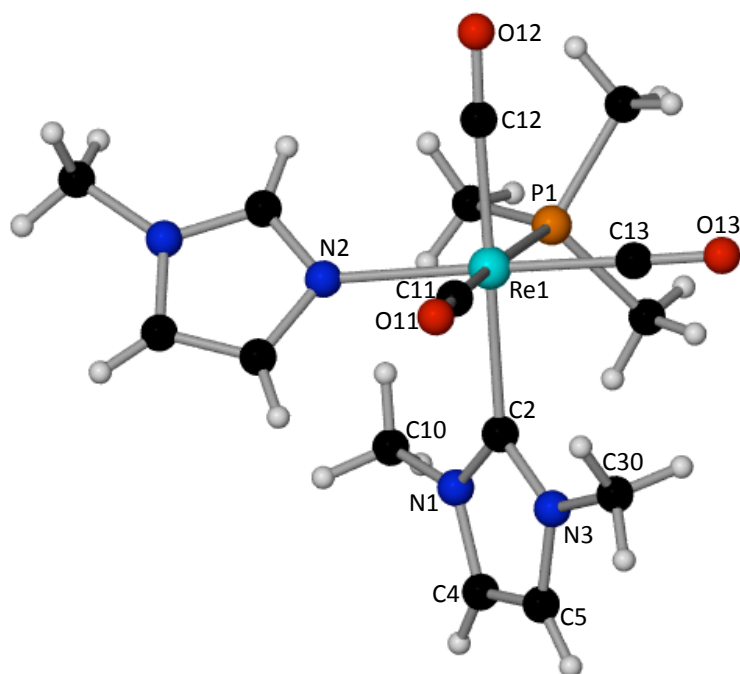


Figura 3.7 Representación gráfica del catión presente en el compuesto **17b**

Distancias de enlace (Å)			
Re1-C11	1.949(5)	N3-C2	1.359(6)
Re1-C12	1.949(4)	N1-C2	1.368(6)
Re1-C13	1.907(5)	N3-C5	1.378(6)
Re1-N2	2.204(4)	N1-C4	1.386(6)
Re1-P1	2.474(1)	C5-C4	1.330(7)
Re1-C2	2.198(4)		
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re1	178.7(4)	N1-C2-N3	102.8(4)
O12-C12-Re1	177.5(4)	C4-N1-C2	111.6(4)
O13-C13-Re1	177.3(4)	C5-N3-C2	111.9(4)

Tabla 3.3 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **17b**

Como se observa en la Figura 3.7 el catión presente en el compuesto **17b** consta de un átomo de renio central en un entorno de coordinación aproximadamente octaédrico, con tres ligandos carbonilo en disposición facial, un

ligando trimetilfosfina, un N-metilimidazol y un ligando NHC. La formación del ligando carbeno N-heterocíclico ha tenido lugar al producirse la metilación del átomo de nitrógeno sin sustituyentes del ligando 2-imidazolilo de **17a**. La distancia de enlace entre el átomo de renio y el carbono carbénico (C2), de 2.198 (4) Å, es similar a las encontradas para el mismo tipo de enlace en los compuestos **8b** y **8c** (Capítulo 2). La formación del compuesto **17b** constituye, por tanto, un nuevo ejemplo de formación de un ligando NHC a partir de un ligando N-alquilimidazol, mediante una tautomerización promovida por una base en primer lugar, y por reacción con un electrófilo a continuación.

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **17b** son consistentes con la estructura encontrada en estado sólido. En el espectro de ^1H RMN se observan tres señales para los tres grupos CH del ligando N-metilimidazol, así como una señal a 3.87 ppm que integra por tres hidrógenos y que corresponde al grupo metilo de este ligando. Se observa también un doblete, a 1.53 ppm, que asignamos a los tres metilos de la fosfina, que se acoplan con el átomo de fósforo. Para el ligando NHC se observan solo dos señales: un singulete, a 7.17 ppm, que integra por dos hidrógenos y que asignamos a los dos grupos CH, y un singulete ancho, a 3.61 ppm, que integra por 6 hidrógenos y que corresponde a los dos grupos metilo de este ligando NHC. Aunque este compuesto no presenta un plano de simetría que haga las dos mitades del ligando NHC equivalentes, los entornos químicos de los núcleos en ambas mitades son tan similares que en el espectro de ^1H RMN, las señales son tan próximas que llegan a coincidir.

El espectro de ^{13}C RMN del compuesto **17b**, por el contrario, muestra claramente que no existe ningún elemento de simetría en la molécula, de manera que, por ejemplo, se observan tres señales diferentes para los tres ligandos carbonilo. Se observan así tres dobletes de baja intensidad a 193.8, 192.0 y 190.7 ppm, para los tres ligandos CO. Se observa además la señal correspondiente al carbono carbénico a 174.6 ppm, como un doblete, por acoplamiento con el átomo de fósforo.

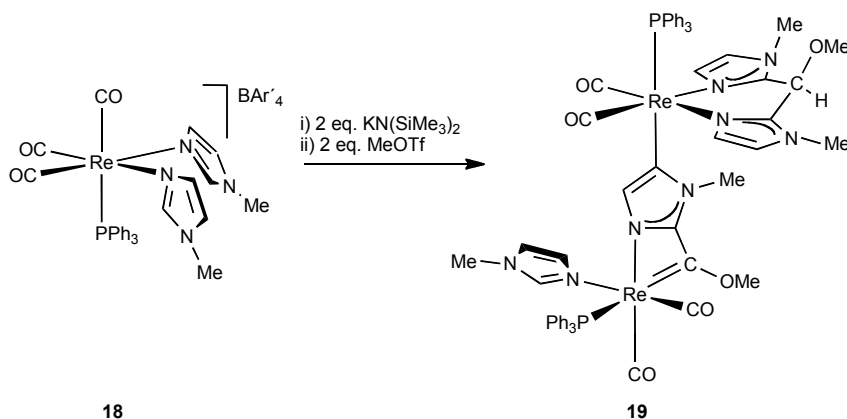
3.6 Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PPh}_3)]\text{BAr}'_4$. (18)

Dado que pequeñas variaciones en los compuestos con ligandos N-alquilimidazol, empleados como compuestos de partida en la presente Memoria, se transforman en drásticas diferencias en su reactividad, decidimos a continuación llevar a cabo la desprotonación de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PPh}_3)]\text{BAr}'_4$ (**18**). El

compuesto **18** es análogo a **17**, cuya reactividad se ha comentado en la sección precedente, pero con un ligando trifenilfosfina en lugar de trimetilfosfina.

Al añadir la cantidad equimolar de la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a una disolución del compuesto **18** en THF, el espectro de IR muestra que la reacción tiene lugar en aproximadamente un 50 %, observándose la formación de una nueva especie y la persistencia de las bandas correspondientes al compuesto **18** (a 2032, 1938 y 1921 cm^{-1}) en una proporción aproximada 1:1. La nueva especie muestra, en la zona correspondiente a los ligandos carbonilo, cuatro bandas a 1897, 1891, 1813 y 1796 cm^{-1} , cuyas intensidades parecen corresponder a dos fragmentos diferentes *cis*- $\{\text{Re}(\text{CO})_2\}$.

Al realizar la adición de 2 equivalentes de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a una disolución del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_2(\text{PPh}_3)]\text{BAr}'_4$ (**18**) en THF a -78°C , en el espectro de IR se observa instantáneamente la formación de la nueva especie antes mencionada, con un patrón ν_{CO} de cuatro bandas intensas a muy baja frecuencia (1897, 1891, 1813, 1796 cm^{-1}). Esta o estas especies resultaron muy inestables y no pudieron ser aisladas. Sin embargo, la adición a la mezcla de reacción de 2 equivalentes de triflato de metilo dio lugar a la formación del compuesto **19** (Esquema 3.10).



Esquema 3.10 Síntesis del compuesto **19**

El compuesto **19** se obtuvo en forma de cristales de color rojo, uno de los cuales resultó adecuado para realizar su determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3.8 se muestra una representación gráfica del catión presente en el compuesto **19**. Para una mayor claridad, los grupos fenilo del ligando trifenilfosfina no se han representado,

mostrándose sólo los átomos de fósforo. En la Tabla 3.4 se recogen las distancias y ángulos más significativos de este compuesto.

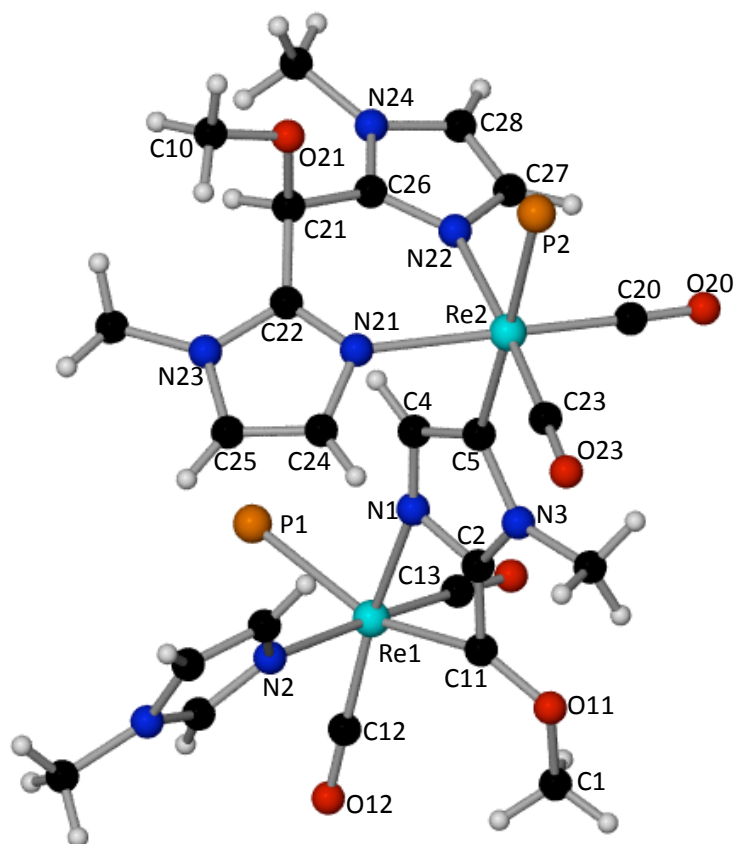


Figura 3.8 Representación gráfica del catión presente en el compuesto 19

Distancias de enlace (Å)			
Re1-C11	2.036(7)	Re2-C20	1.888(7)
Re1-C12	1.879(9)	Re2-C23	1.861(7)
Re1-C13	1.880(8)	Re2-P2	2.242(2)
Re1-N1	2.248(6)	Re2-N22	2.211(5)
Re1-N2	2.232(6)	Re2-N21	2.221(5)
Re1-P1	2.426(2)	Re2-C5	2.148(7)
N1-C2	1.352(9)	C26-C21	1.466(9)
C4-N1	1.315(9)	C22-C21	1.511(9)
C2-C11	1.443(9)	C21-O21	1.432(9)
C11-O11	1.309(7)	O21-C10	1.361(9)

O11-C1	1.454(9)	N22-C27	1.367(9)
C2-N3	1.344(9)	C27-C28	1.347(9)
C5-C4	1.402(9)	C28-N24	1.391(9)
C5-N3	1.394(9)	N24-C26	1.355(9)
N21-C22	1.318(9)	C22-N23	1.368(9)
N23-C25	1.369(11)	C25-C24	1.356(10)
C24-N21	1.364(9)	C26-N22	1.338(9)
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re1	144.0(5)	C22-C21-C26	112.5(6)
C2-C11-Re1	97.1(5)	C22-C21-O21	110.4(6)
O11-C11-C2	118.3(6)	C26-C21-O21	107.7(6)

Tabla 3.4 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **19**

Como se muestra en la Figura 3.8, el compuesto **19** es una especie bimetálica, constituida por dos fragmentos de Re(I), en los que el átomo de renio se encuentra, en ambos casos, en un entorno de coordinación pseudo-octaédrico. El átomo de renio Re1, tiene en su esfera de coordinación, dos ligandos carbonilo en posición *cis*, un N-metilimidazol, un ligando trifenilfosfina y un ligando bidentado quelato que se coordina $\kappa^2(\text{C},\text{N})$ formando un metalaciclo de cuatro eslabones. Este ligando bidentado se ha formado por el ataque nucleófilo del carbanión generado al desprotonar el grupo CH central de uno de los imidazoles (C2), sobre el átomo de carbono de uno de los ligandos carbonilo (C11). El átomo de oxígeno de ese ligando carbonilo (O11) experimenta además una metilación, de manera que da lugar a la formación de un ligando metoxycarbene (C11-O11-C1). La distancia del enlace Re1-C11, de 2.036(7) Å, es consistente con un enlace doble entre ambos átomos, y por tanto con la formación de un ligando carbeno de Fischer. Esta distancia es similar a la encontrada para un hidroxycarbene derivado del fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}$ preparado por nuestro grupo de investigación (en el que también se producía la activación de un ligando carbonilo, Figura 3.9),^{5h} y a la encontrada por Bianchini y colaboradores para un compuesto de Re (I) que posee un ligando metoxycarbene⁷⁰ (Figura 3.9).

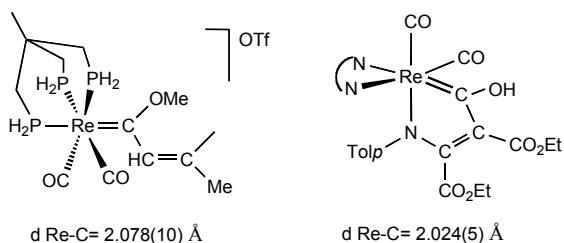
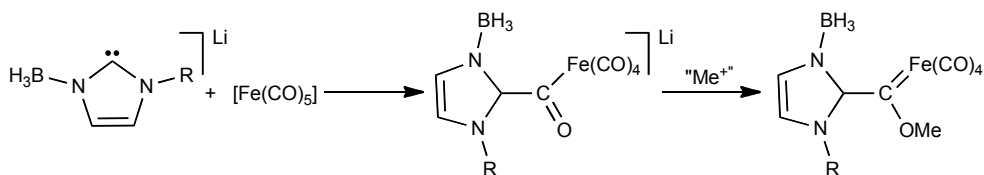


Figura 3.9 Ejemplos de complejos de *Re(I)* con ligandos hidroxycarbonylo y metoxycarbonylo

El carbono C11, que forma parte del metalaciclo y al que asignamos cierto carácter carbénico, presenta una geometría plana como corresponde a un carbono con hibridación sp^2 , siendo la suma de los ángulos alrededor de este átomo aproximadamente 360° (359.9°). Por otra parte, también consistentemente con la formación de un ligando metoxycarbonylo, las distancias de los enlaces C11-C2 (de $1.443(9) \text{ \AA}$) y C11-O11 (de $1.309(7) \text{ \AA}$) corresponden a enlaces sencillos.

Hasta donde sabemos, existe un precedente de activación de un ligando carbonilo por el ataque nucleófilo de un carbonylo N-heterocíclico.⁶⁹ Como se muestra en el Esquema 3.11, un imidazol-2-ilideno (que tiene un borano como sustituyente en uno de sus nitrógenos) ataca nucleófilamente un ligando carbonilo en su reacción con $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. El producto resultante, a diferencia del nuestro, presenta un ligando acilo, si bien es cierto que los autores apuntan que una reacción de metilación del átomo de oxígeno daría lugar al carbonylo de Fischer correspondiente.



Esquema 3.11 Activación de un ligando carbonilo por el ataque nucleófilo de un NHC

El otro átomo de renio del complejo (Re2), que también se encuentra en una disposición pseudooctaédrica, tiene en una cara del pseudooctaedro dos ligandos carbonilo y una trifenilfosfina. En el mismo plano, que los dos carbonilos se encuentra un ligando bidentado quelato que se coordina $\kappa^2(\text{N},\text{N})$ al átomo de renio. La formación de este ligando bidentado, es el resultado formal del acoplamiento de un ligando N-metilimidazol, un N-metilimidazolilo (el grupo CH central ha sido desprotonado) y un ligando carbonilo. Como resultado el enlace del renio al carbono carbonílico se rompe (Re2-C21), y el enlace C-H central del N-Melm experimenta una activación, de manera que ese átomo de hidrógeno es el que se

encuentra en el producto final en el carbono C21. Las distancias C21-C26, C21-C22 y C21-O21 son características de enlaces sencillos, y los ángulos O21-C21-C26, O21-C21-C22 y C22-C21-C26 son próximos a 109° , lo que es consistente con que efectivamente el carbono C21 presenta una hibridación sp^3 , completando su entorno un átomo de hidrógeno. La formación de este fragmento del compuesto **19** implica la transformación de un fragmento *fac*- $\{Re(CO)_3\}$ en un *cis*- $\{Re(CO)_2\}$ lo que resulta sorprendente, ya que los fragmentos *fac*- $\{Re(CO)_3\}$ son muy robustos y requieren condiciones muy drásticas para que se produzca la sustitución de un ligando carbonilo.⁷¹

Ambos átomos de renio, Re1 y Re2, se unen a través de un ligando N-MeIm que experimenta una doble activación (es el ligando N1-C2-N3-C4-C5). Por un lado, como ya hemos comentado, la desprotonación del grupo CH central y posterior ataque del carbono C2 a un ligando carbonilo (C11-O11), origina la formación de un ligando metoxycarbeno que se coordina $\kappa^2(C,N)$ al átomo de renio Re1. Por otro lado, una de las posiciones denominadas *anormales* también resulta desprotonada (nótese que para que la reacción tenga lugar completamente es necesario la adición de dos equivalentes de base), de manera que el átomo de carbono C5 se coordina al otro átomo de renio (Re2), ocupando la vacante de coordinación originada por el carbonilo doblemente atacado (C21-O21).

El átomo de renio Re2 completa, por tanto, su esfera de coordinación con un ligando NHC *anormal trans* a la fosfina. La distancia Re2-C5, de 2.148(7) Å, es algo más corta que las distancias Re-C(NHC) encontradas en complejos *fac*- $\{Re(CO)_3\}$ con ligandos carbeno NHC normales, es decir resultantes de la desprotonación del grupo CH central e incluidos en esta Memoria. Esto es consistente con los estudios previamente publicados por otros grupos de investigación,⁷² en los que se propone que los carbenos NHC *anormales* son ligandos más σ -dadores que los carbenos NHC convencionales debido a que solo hay un heteroátomo adyacente al carbono carbénico.

La formación de este carbeno *anormal* podría resultar en cierto modo sorprendente pues el compuesto **19** presenta un ligando N-metilimidazol que no ha experimentado ninguna alteración. Es decir, podría esperarse la desprotonación del grupo CH central de éste de acuerdo con los cálculos teóricos, previamente publicados, que establecen que en una sal de imidazolio la acidez del grupo CH central es considerablemente mayor que la de los otros grupos CH. Esta diferencia es además lo suficientemente grande (el pKa del C2-H es de 24, mientras que el pKa de C4/C5-H es de aproximadamente 33) para que, en general, no se produzcan reacciones de competitividad en la desprotonación de uno u otros grupos.⁷³ De hecho, no fue hasta el año 2001 en el que Crabtree y colaboradores publicaron el

primer ejemplo de un complejo con un ligando carbeno NHC *anormal*.⁷⁴ Desde entonces, los estudios acerca de este tipo de carbenos han sido muy numerosos,⁷² encontrando que la estabilización debida a uno, en lugar de dos heteroátomos adyacentes, disminuye en gran medida su estabilidad y altera sus propiedades con respecto a los correspondientes NHC convencionales. Una estrategia ampliamente empleada para lograr la desprotonación de una posición *anormal* de una sal de imidazolio consiste en bloquear el grupo C2-H, normalmente sustituyendo ese hidrógeno, por un alquilo o halogenuro, por ejemplo. Siguiendo esta estrategia ha sido como Bertrand ha conseguido recientemente aislar y caracterizar, incluyendo su estructura cristalina, el primer ejemplo de un carbeno NHC *anormal* libre.⁷³

Como ya hemos comentado, el ligando heterocíclico N1-C2-N3-C4-C5 experimenta una doble activación, de manera que por el carbono central da lugar a una reacción de acoplamiento intramolecular con un ligando carbonilo, y por uno de los carbonos denominados *anormales* se coordina al otro átomo de renio. Compuestos en los que un ligando NHC se encuentre activado simultáneamente en más de una posición son raros, y, en concreto, los ejemplos en que se encuentran coordinados a dos fragmentos de metales de transición son aún más escasos.⁷⁵

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **19** son consistentes con la estructura encontrada en estado sólido. El espectro de IR muestra, como ya hemos comentado, en la zona correspondiente a los ligandos carbonilo, dos conjuntos de señales correspondientes a los dos fragmentos *cis*-{Re(CO)₂} diferentes (1929, 1907, 1844, 1835 cm⁻¹).

El espectro de ¹H RMN del compuesto **19** muestra igualmente la asimetría de la molécula, de manera que se observan seis singuletes entre 4.5 y 2.5 ppm, que integran, cada uno de ellos, por 3 hidrógenos, y que corresponden a los seis grupos metilo. Se observa además un singulete a 3.94 ppm, que integra por un hidrógeno y que asignamos al hidrógeno unido al carbono sp³, C21 en la Figura 3.8. La zona correspondiente a los hidrógenos aromáticos muestra las señales de los seis grupos fenilo de los dos ligandos PPh₃, que no son equivalentes, y las del anión BAR⁴⁻.

En espectro de ³¹P RMN se observan 2 señales a 21.0 y 30.3 ppm que corresponden a los dos ligandos PPh₃.

La reacción del compuesto [Re(CO)₃(N-MeIm)₂(PPh₃)]BAR⁴⁻ (**18**) con dos equivalentes de base y 2 equivalentes de triflato de metilo da lugar, además de al compuesto **19**, a la formación de un producto minoritario, **20**, también de renio (I) que pudo ser aislado por cristalización fraccionada. Así, la concentración de las aguas madres resultantes de la cristalización del compuesto **19**, mostraron en el espectro de IR la existencia de un compuesto *cis*-dicarbonílico (ν_{CO} a 1936, 1865

cm^{-1}). El compuesto **20** se obtuvo en forma de cristales de color amarillo, y su estructura en estado sólido se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3.10 se muestra una representación gráfica del catión presente en la misma, y en la Tabla 3.5 se encuentran recogidos los parámetros estructurales más significativos.

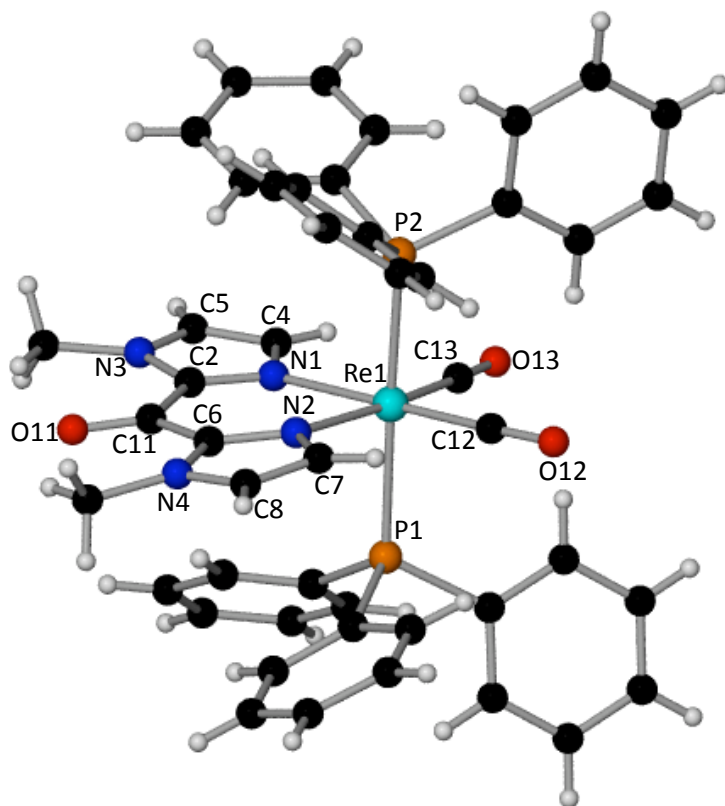


Figura 3.10
Representación
gráfica del catión
presente en el
compuesto **20**

Distancias de enlace (Å)			
Re1-C12	1.894(6)	N2-C6	1.344(7)
Re1-C13	1.895(6)	N2-C7	1.358(7)
Re1-N1	2.185(5)	C7-C8	1.369(8)
Re1-N2	2.188(4)	N4-C8	1.348(8)
N1-C4	1.364(7)	N4-C6	1.365(7)
N1-C2	1.331(7)	C2-C11	1.470(8)
N3-C2	1.382(7)	C6-C11	1.465(8)
C4-C5	1.379(8)	C11-O11	1.215(7)
N3-C5	1.343(8)		

Ángulos de enlace (°)			
O12-C12-Re1	178.7(5)	O11-C11-C6	120.9(6)
O13-C13-Re1	176.2(4)	C2-C11-C6	118.1(5)
O11-C11-C2	120.9(5)	N1-Re1-N2	82.88(17)

Tabla 3.5 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **20**

El complejo catiónico presente en el compuesto **20** está formado por un átomo de renio central en un entorno de coordinación aproximadamente octaédrico, con dos ligandos trifenilfosfina en disposición mutuamente *trans*. Las otras cuatro posiciones están ocupadas por dos carbonilos en disposición *cis*, y por un ligando bidentado quelato nitrógeno dador. Este ligando es análogo al formado en uno de los fragmentos metálicos del compuesto **19**, y resulta del acoplamiento de dos carbonos centrales (previamente desprotonados) de dos ligandos N-MeIm y un carbonilo (que, como consecuencia de la doble activación, deja de estar coordinado al átomo de renio). La vacante de coordinación generada por la migración del carbonilo es ocupada por un ligando trifenilfosfina. Hay que señalar que este producto es minoritario y que el segundo equivalente de trifenilfosfina resulta de una descomposición. La distancia C11-O11 de 1.215(7) Å indica el carácter doble de este enlace y las distancias C2-C11 y C6-C11 de 1.470(8) y 1.465(8) Å respectivamente, son indicativas de enlaces simples entre estos átomos de carbono. Por otro lado, la suma de los ángulos alrededor del carbono C11 es de 359.9 °, lo que conjuntamente con lo anterior nos permite proponer que el átomo de carbono C11 es un carbono cetónico.

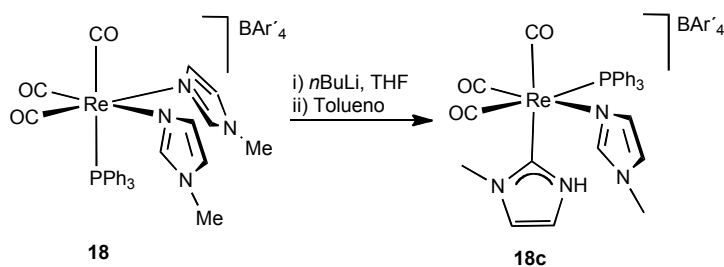
Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **20** son consistentes con su estructura en estado sólido. El espectro de ^1H RMN de este compuesto muestra la existencia de un plano de simetría en disolución, de manera que, por ejemplo, se observa solamente un singulete a 3.85 ppm, que integra por seis hidrógenos, y que corresponde a los dos metilos de los dos ligandos heterocíclicos. También consistentemente con la presencia del plano de simetría, para los grupos CH de estos ligandos imidazol se observan dos señales a 6.65 y 6.86 ppm que integran, cada una de ellas, por dos hidrógenos

Como ya hemos comentado previamente en esta Memoria el método más general para generar ligandos carbeno N-heterocíclicos consiste en la desprotonación de una sal de imidazolio. Sin embargo, en la mayoría de los casos no se presta una especial atención a la base empleada, siendo el *terc*-butóxido de sodio o de potasio los más comúnmente empleados. No obstante, Bertrand y

colaboradores han mostrado que la elección adecuada de la base puede ser crucial para el aislamiento del carbeno libre. Así, por ejemplo, cuando emplean bases litiadas para desprotonar las sales de imidazolio precursoras obtienen el carbeno de litio, mientras que el empleo de bases de sodio o de potasio permite el aislamiento del carbeno libre. Estos autores proponen que esto se debe a que los enlaces entre el carbono y metales alcalinos pesados son más lábiles y se favorece, por tanto, la precipitación de la sal subproducto de la reacción.⁷⁶

Teniendo en cuenta estos precedentes, nos pareció interesante desprotonar el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PPh}_3)]\text{BAr}'_4$ (**18**) con una base litiada para evaluar si en este caso la base empleada tenía algún efecto sobre la naturaleza del producto resultante.

La adición de la cantidad equimolar de $n\text{BuLi}$ a una disolución del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PPh}_3)]\text{BAr}'_4$ (**18**) en THF a baja temperatura, da lugar a una disminución de las bandas ν_{CO} , que pasan de 2033, 1938 y 1921 cm^{-1} a 2004, 1906 y 1882 cm^{-1} . A diferencia de la reacción del compuesto **18** con la base de potasio $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, este cambio indica la formación de un nuevo compuesto neutro *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$. Al procesar el crudo de reacción en tolueno, se observa en el espectro de IR, que las bandas ν_{CO} se desplazan a frecuencias mayores (2027, 1937, 1910 cm^{-1}). Esto parece indicar la formación de un producto *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ catiónico que, al no haber añadido ningún agente electrofílico al medio de reacción, permitiría proponer que se trata de un producto de protonación, **18c** (Esquema 3.12).



Esquema 3.12 Síntesis del compuesto **18c**

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **18c** en tolueno a -20°C dio lugar a la formación de cristales amarillos, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3.11 se muestra una representación gráfica de la

estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **18c** y en la Tabla 3.6 se recogen las distancias y ángulos más significativos.

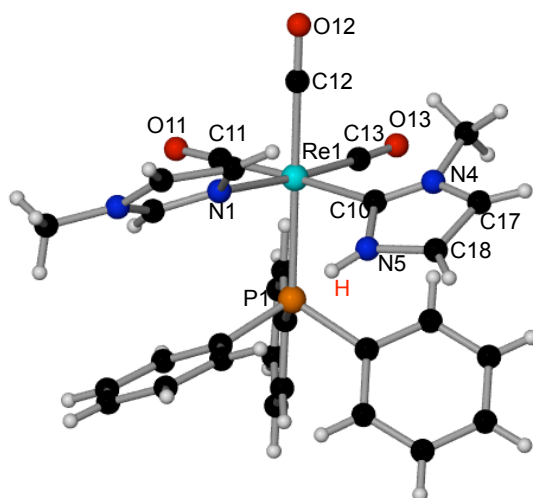


Figura 3.11 Representación gráfica del catión presente en el compuesto **18c**

Distancias de enlace (Å)			
Re1-C12	1.963(6)	Re1-P1	2.490(1)
Re1-C13	1.922(6)	Re1-N1	2.247(7)
Re1-C11	1.941(6)	Re1-C10	2.176(6)
C11-O11	1.144(8)	C10-N5	1.410(1)
C12-O12	1.133(8)	C10-N4	1.229(1)
C13-O13	1.159(8)	N5-C18	1.47(2)
C18-C17	1.44(39)	C17-N4	1.225(1)
Ángulos de enlace (°)			
O12-C12-Re1	178.2(7)	Re1-C10-N5	123.7(3)
O13-C13-Re1	177.3(5)	Re1-C10-N4	135.3(4)
O11-C11-Re1	179.9(7)	N5-C10-N4	100.9(8)

Tabla 3.6 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **18c**

El catión presente en el compuesto **18c** consta de un átomo de renio al que se encuentran coordinados tres ligandos carbonilo en posición facial, un ligando trifenilfosfina, un metilimidazol y un ligando NH-NHC. Estos seis ligandos se coordinan al átomo de renio que adopta una geometría casi octaédrica. El ligando NH-NHC se forma mediante la desprotonación del grupo CH central de uno de los imidazoles, que a continuación tautomeriza para dar lugar a un ligando 2-

imidazolilo que se protona fácilmente para dar lugar al carbeno NH-NHC. La distancia Re-C10, de 2.176(6) Å, es similar a la encontrada en otros productos que tienen un ligando NHC coordinado al fragmento {Re(CO)₃} incluidos en esta Memoria (por ejemplo los compuestos **8b**, **8c** ó **17b**).

Los espectros de ¹H y ¹³C RMN del compuesto **18c** son consistentes con la estructura en estado sólido. En el espectro de ¹H RMN se observan cinco señales de los grupos CH de los ligandos imidazol y NHC, y dos singuletes, que integran por 3 hidrógenos cada uno, y que corresponden a los dos grupos metilo de estos ligandos. Se observan también, en la zona de los hidrógenos aromáticos, las señales correspondientes a los tres grupos fenilo de la trifenilfosfina y las señales características del anión BAr'₄. Por último, a 8.59 ppm se observa un singulete ancho de baja intensidad que corresponde al grupo NH.

En el espectro de ¹³C RMN se observan tres dobletes para los tres grupos carbonilo, lo que nos indica la falta de simetría de la molécula. La señal más significativa de este espectro es un doblete a 173.0 ppm, que asignamos al carbono carbénico del ligando NH-NHC.

En este punto hay que destacar la gran diferencia encontrada en la naturaleza del producto resultante si se emplea ⁿBuLi o KN(SiMe₃)₂ como base en la desprotonación del compuesto [Re(CO)₃(N-MeIm)₂(PPh₃)]BAr'₄ (**18**). Si bien es cierto que, como ya hemos comentado, Bertrand y colaboradores habían encontrado alguna diferencia al emplear bases de sodio o potasio, o al emplear bases litiadas para desprotonar sales de imidazolio,^{69,77} hasta donde sabemos no existe precedente de una diferencia tan drástica. Aunque no hemos llevado a cabo ningún estudio mecanístico todavía, nosotros proponemos que la coordinación del litio al nitrógeno no sustituido estabilizaría el complejo imidazolilo, tal como se ha propuesto anteriormente en procesos similares de otros heterociclos.⁷⁶ La posterior protonación de este ligando daría lugar al ligando NH-NHC presente en el producto aislado.

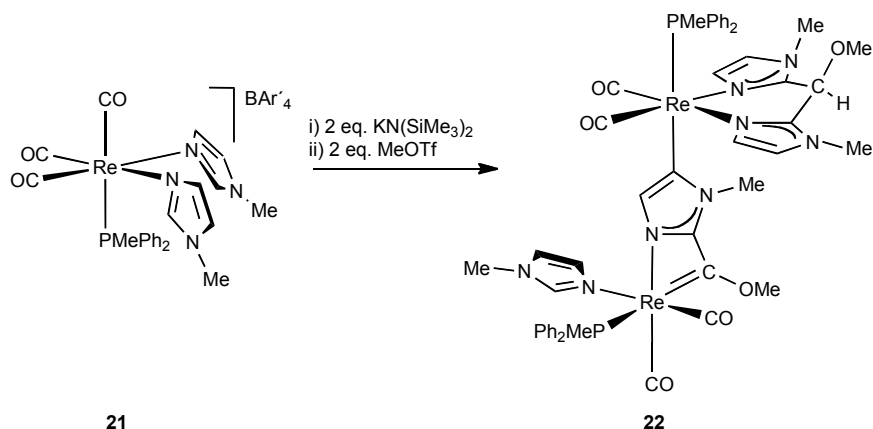
3.7 Síntesis y reactividad del compuesto [Re(CO)₃(N-MeIm)₂(PMePh₂)]BAr'₄ (**21**)

Dada la drástica diferencia encontrada entre los productos resultantes de las reacciones de desprotonación de los compuestos [Re(CO)₃(N-MeIm)₂(PR₃)]BAr'₄ (**17** y **18**) dependiendo de que los sustituyentes de la fosfina fueran grupos alquílicos o arílicos, decidimos a continuación emplear una fosfina en la que estuvieran presentes ambos tipos de sustituyentes.

Preparamos entonces el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PMePh}_2)]\text{BAr}'_4$ (**21**) de manera análoga a como habíamos sintetizado los compuestos **17** y **18**, mediante la adición de la fosfina (PMePh_2) a una disolución de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2]$ y NaBAr'_4 en cantidades equimolares. El compuesto **21** se obtuvo como un sólido blanco microcristalino, en buen rendimiento (90 %) y como único producto de reacción. Sus datos espectroscópicos en disolución, así como el resultado del análisis elemental se encuentran recogidos en la Parte Experimental.

Teniendo en cuenta la gran novedad e interés del producto obtenido al deprotonar el compuesto con trifenilfosfina $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PPh}_3)]\text{BAr}'_4$ (**18**) empleando $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, decidimos emplear la misma base de potasio para llevar a cabo la desprotonación del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PMePh}_2)]\text{BAr}'_4$ (**21**).

Así, la adición de la cantidad equimolar de la mencionada base de potasio a una disolución del compuesto **21** en THF a -78°C , transcurrió análogamente a como hemos descrito para el compuesto **18**, dando lugar a una mezcla de productos, entre ellos parte del compuesto de partida sin reaccionar. Llevamos a cabo entonces la reacción con el doble de la cantidad equimolar de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, observando así en el espectro de IR del crudo de reacción el consumo completo del compuesto de partida **21**, y cuatro bandas ν_{CO} a 1895, 1885, 1807 y 1799 cm^{-1} de intensidades relativas acordes a la presencia de dos fragmentos *cis*- $\{\text{Re}(\text{CO})_2\}$ diferentes. El intento de aislar este o estos productos resultó infructuoso, al igual que había ocurrido en el caso de los compuestos con trifenilfosfina. Por analogía con los resultados obtenidos entonces, decidimos hacer reaccionar el crudo de reacción directamente con un electrófilo como el MeOTf . En el espectro de IR de la disolución se observa, después de añadir dos equivalentes de MeOTf , el desplazamiento de las bandas ν_{CO} hacia valores más altos de frecuencia (1929, 1904, 1841, 1826 cm^{-1}), manteniendo la relación de sus intensidades. El espectro de IR de la nueva especie así formada, **22**, es prácticamente idéntico al del compuesto **19**, lo que nos permite proponer una reactividad análoga (Esquema 3.13).



Esquema 3.13 Síntesis del compuesto **22**

La difusión lenta de hexano sobre una disolución del compuesto **22** en CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, dio lugar a la formación de cristales de color rojo, uno de los cuales se empleó para la determinación de la estructura de este compuesto mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3.12 se muestra la representación gráfica de la estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **22**. En la Tabla 3.7 se encuentran recogidas las distancias y ángulos más significativos de este compuesto.

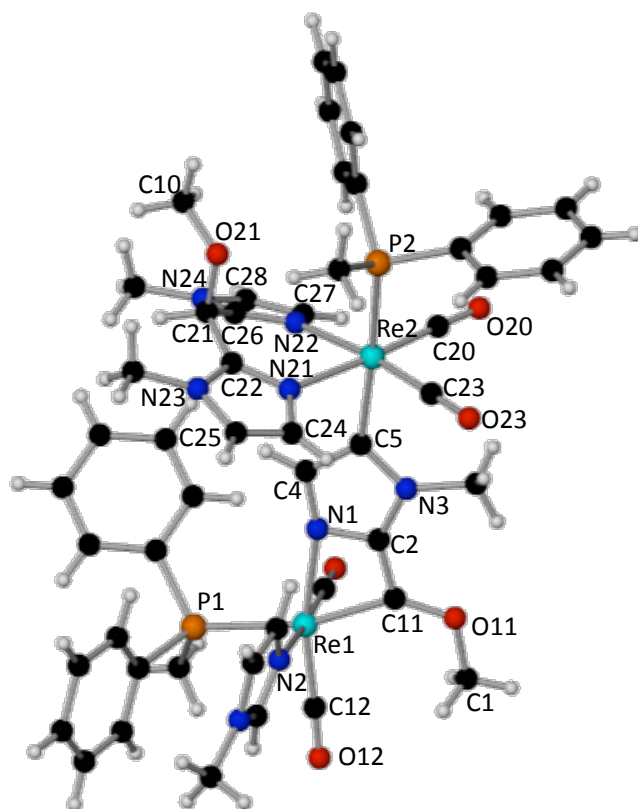


Figura 3.12 Representación gráfica del catión presente en el compuesto **22**

Distancias de enlace (Å)			
Re1-C11	2.070(14)	Re2-C20	1.861(16)
Re1-C12	1.900(14)	Re2-C23	1.856(13)
Re1-C13	1.908(14)	Re2-P2	2.415(3)
Re1-N1	2.287(9)	Re2-N22	2.213(9)
Re1-N2	2.240(12)	Re2-N21	2.196(10)
Re1-P1	2.427(3)	Re2-C5	2.169(11)
N1-C2	1.314(15)	C26-C21	1.465(19)
C4-N1	1.344(16)	C22-C21	1.479(18)
C2-C11	1.389(19)	C21-O21	1.423(16)
C11-O11	1.332(15)	O21-C10	1.402(16)
O11-C1	1.436(15)	N22-C27	1.323(17)

C2-N3	1.373(16)	C27-C28	1.352(17)
C5-C4	1.385(16)	C28-N24	1.375(8)
C5-N3	1.368(15)	N24-C26	1.346(16)
N21-C22	1.331(14)	C22-N23	1.386(16)
N23-C25	1.366(17)	C25-C24	1.356(18)
C24-N21	1.367(16)	C26-N22	1.330(15)
Ángulos de enlace (°)			
O11-C11-Re1	141.3(11)	C22-C21-C26	112.3(11)
C2-C11-Re1	97.9(8)	C22-C21-O21	105.4(10)
O11-C11-C2	120.7(13)	C26-C21-O21	114.7(12)

Tabla 3.7 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **22**

Como se observa en la Figura 3.12, la estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **22** es completamente análoga a la del compuesto **19**, incluso en lo que se refiere a las distancias y ángulos de enlace más significativos y discutidos anteriormente en la estructura del compuesto **19**.

Los espectros de ^1H y ^{31}P RMN del compuesto **22** son igualmente análogos a los del compuesto **19**. Así, en el espectro de ^{31}P RMN se observan dos señales a 4.2 y 10.2 ppm que corresponden a los dos ligandos PMePh_2 . En el espectro de ^1H RMN la principal diferencia son las señales correspondientes a la fosfina, para la que se observa ahora, además de las señales de los grupos fenilo, dos dobletes a 1.94 y 1.85 ppm con constantes de acoplamiento de 7.3 y 6.9 respectivamente, que integran cada uno por tres hidrógenos y corresponden a los metilos de los dos ligandos PMePh_2 , que no son equivalentes.

También análogamente a lo encontrado en la reacción de desprotonación del compuesto **18**, como producto minoritario de esta reacción se obtuvo, por cristalización fraccionada, el compuesto **23** (análogo a **20**). Desafortunadamente, los cristales obtenidos del compuesto **23** no resultaron adecuados para la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **23** se caracterizó mediante métodos espectroscópicos en disolución. Así en su espectro de IR en disolución se observan dos bandas ν_{CO} a 1832 y 1855 cm^{-1} correspondientes al fragmento *cis* dicarbonílico. El espectro de ^1H RMN también es similar al encontrado para el compuesto **20**, y muestra la existencia de un plano de simetría también en disolución (ver Parte Experimental). El espectro de ^{31}P RMN muestra, como cabe esperar, una única señal (a 12.8 ppm).

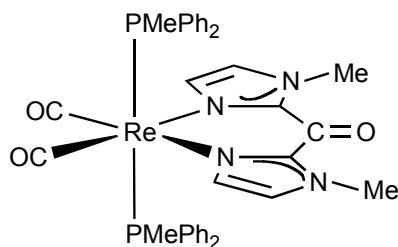


Figura 3.13 Compuesto 23

La reactividad encontrada para el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PMePh}_2)]\text{BAR}'_4$ (**21**) es, por tanto, completamente análoga a la encontrada para el compuesto con trifenilfosfina **18**. Esto pone de manifiesto que es posible originar la activación simultánea de más de una posición de un mismo ligando N-alquilimidazol en condiciones suaves de reacción. Por otro lado, este tipo de reactividad, tan inusual, no la presenta única y exclusivamente el compuesto **18**. Estudios de la reacción de desprotonación del compuesto **21** con $n\text{BuLi}$ se están llevando a cabo en la actualidad en nuestro grupo de investigación.

Por otra parte, además de completar el estudio de la reactividad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PR}_3)]\text{BAR}'_4$ frente a otras bases, consideramos de gran interés extender este estudio a los compuestos análogos con otros ligandos N-RIm. El empleo de, por ejemplo, N-mesitilimidazol podría permitir aislar algún intermedio de reacción crucial para determinar el mecanismo de formación de los compuestos dinucleares.

4. Síntesis de sales de imidazolio dimetaladas.

Los Capítulos precedentes de la presente Memoria se han centrado principalmente en el estudio de la reactividad de compuestos organometálicos con ligandos N-alquilimidazol frente a bases fuertes. Así, hemos encontrado que pequeñas variaciones en el centro metálico, en el sustituyente del imidazol o en los ligandos auxiliares presentes, dan lugar a gran variedad de productos de muy diversa naturaleza y a patrones de reactividad que en algunos casos no contaban con precedentes.

Desde otro punto de vista, los compuestos metálicos empleados con ligandos N-alquilimidazol pueden considerarse como sales de imidazolio metaladas, es decir, son compuestos análogos a las sales de imidazolio con la particularidad de que el sustituyente de uno de los átomos de nitrógeno, en lugar de ser un grupo alquilo o arilo, es un fragmento organometálico (Figura 4.1).

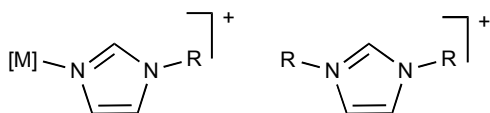
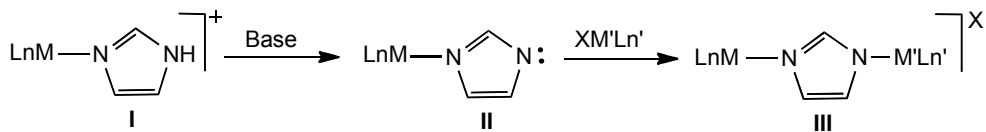


Figura 4.1 Analogía entre una sal de imidazolio convencional y un compuesto metálico con un ligando imidazol

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y recogidos en los capítulos previos, nos planteamos la síntesis de sales de imidazolio dimetaladas, pues la desprotonación de tales especies podría dar lugar a un nuevo tipo de carbenos NHC cuyas propiedades y aplicaciones, en catálisis homogénea por ejemplo, resultarían de gran novedad e interés. Para lograr este ambicioso objetivo nos planteamos, en primer lugar, la síntesis de compuestos organometálicos catiónicos con ligandos NH-imidazol (I, Esquema 4.1). La desprotonación de estas especies daría lugar a compuestos imidazolato terminales (II, Esquema 4.1), que al reaccionar con compuestos metálicos con un ligando lábil permitirían la formación de las sales de imidazolio dimetaladas (III, Esquema 4.1). Estas especies, dependiendo de la naturaleza de los fragmentos metálicos empleados, podrán ser homo o heterobimetálicas, y, al menos potencialmente, se podría plantear modular la reactividad del compuesto resultante mediante pequeñas modificaciones estéricas y/o electrónicas de los sustituyentes organometálicos.



Esquema 4.1 Síntesis general de los compuestos bimetálicos con un ligando imidazolato puente o sales de imidazolio dimetaladas

Compuestos con ligandos imidazolato puente entre dos metales de transición se conocen desde principios de los años 60,⁷⁸ y han despertado un gran interés a raíz de la detección de este tipo de compuestos en enzimas. Así por ejemplo, la estructura de rayos X de una enzima superóxido-dismutasa mostró que el sitio activo estaba constituido por un complejo bimetalico Zn-Cu con un ligando imidazolato puente (procedente de un grupo histidina desprotonado);⁷⁹ o que un ligando de este tipo es el que actúa como puente entre los átomos de cobre y hierro en la citocromo *C* oxidasa.⁸⁰ La mayoría de los estudios en este área se han centrado, por tanto, en la síntesis de compuestos imidazolato puente binucleares, intentando reproducir el comportamiento de las metaloproteínas [los metales más ampliamente empleados han sido Cu(II), Zn(II), Ni(II) y Fe(III)].⁸¹

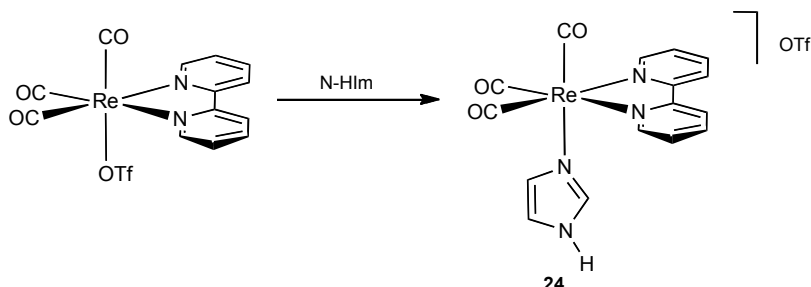
Por el contrario, la síntesis de complejos imidazolato monoméricos es difícil, debido a la naturaleza bidentada de este ligando, que da lugar muy frecuentemente a especies oligoméricas o poliméricas.⁸² Hasta donde sabemos, los ejemplos de complejos metálicos con ligandos imidazolato terminal son muy escasos,⁸³ no conociéndose complejos organometálicos de este tipo.

Las sales de N,N'-dialquilimidazolio han sido muy empleadas como líquidos iónicos,⁸⁴ como receptores de aniones en química supramolecular gracias a la acidez del hidrógeno del grupo CH central⁸⁵ y como precursores en la síntesis de carbenos N-heterocíclicos.⁸⁶

4.1 Síntesis de los compuestos [Re(CO)₃(bipy)(N-HIm)]OTf (24) y [Mo(η³-alilo)(CO)₂(N-HIm)(N-N)]BAr₄ (25, 26)

La preparación del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-HIm})]\text{OTf}$ (**24**) se realiza añadiendo un equivalente de 1H-imidazol (N-HIm) sobre una disolución del compuesto $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy})]$ en CH_2Cl_2 . La reacción tiene lugar en aproximadamente 8 horas a temperatura ambiente, siendo el ligando neutro N-HIm capaz de desplazar al triflato de la primera esfera de coordinación del metal. De

esta manera el OTf pasa a ser el contraanión del compuesto catiónico resultante (Esquema 4.2). El compuesto **24** se obtiene como único producto de reacción y en buen rendimiento (96 %).



Esquema 4.2 Síntesis del compuesto **24**

El compuesto **24** se caracterizó mediante métodos espectroscópicos en disolución (IR, ¹H y ¹³C RMN) así como en estado sólido (análisis elemental de C, H y N, difracción de RX de monocristal).

El espectro de IR de este compuesto muestra, en la zona donde aparecen las bandas pertenecientes a los carbonilos, un patrón característico de un fragmento *fac*-{Re(CO)₃}. Hay que destacar que la frecuencia a la que aparecen las bandas de **24**, que es un compuesto catiónico, es muy similar a las del complejo neutro de partida, lo que pone de manifiesto la gran capacidad σ-dadora del ligando N-HIm.

El espectro de ¹H RMN del compuesto **24** confirma la incorporación de un ligando 1H-imidazol a la esfera de coordinación del renio, de manera que se observan las señales correspondientes a los tres grupos CH a 7.12, 6.94 y 6.71 ppm, y a 11.85 ppm se observa la señal más significativa del espectro, que es un singlete ancho que asignamos al grupo NH del N-HIm. El espectro de ¹³C RMN es consistente con la formación del compuesto **24** y con la geometría propuesta (ver Parte Experimental).

La estructura en estado sólido del compuesto **24** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. Una representación gráfica de la estructura del catión presente en **24** se muestra en la Figura 4.2, y las distancias y ángulos más representativos se recogen en la Tabla 4.1.

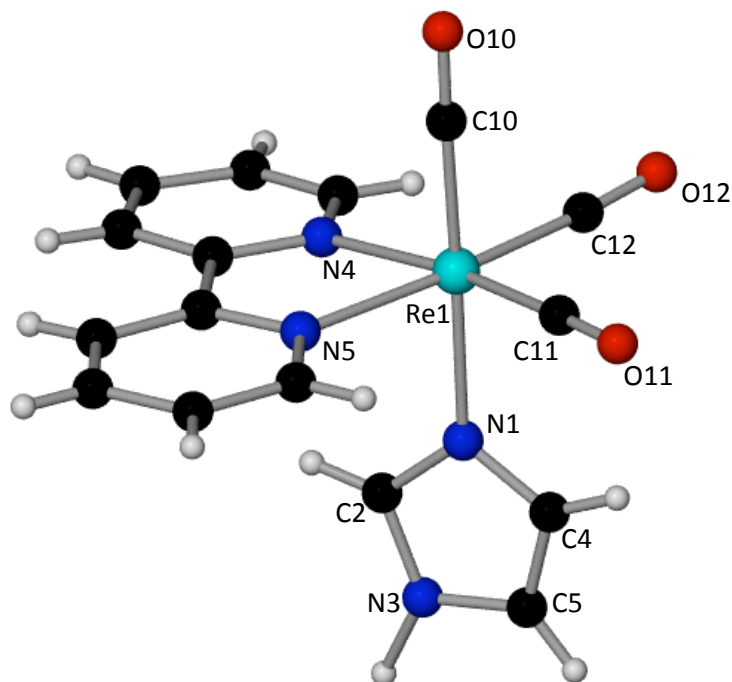


Figura 4.2 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **24**

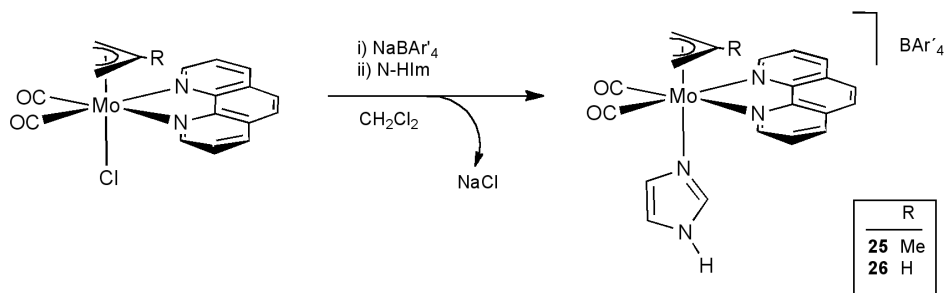
Distancias de enlace (Å)			
Re1-N1	2.193(3)	C4-C5	1.330(6)
N1-C2	1.373(6)	N3-C5	1.355(7)
C2-N3	1.368(7)	N1-C4	1.322(6)
Re1-N4	2.158(3)	Re1-N5	2.184(3)
Re1-C10	1.923(5)	Re1-C11	1.929(5)
Re1-C12	1.930(5)		
Ángulos de enlace (°)			
N1-C2-N3	108.4(4)	C5-C4-N1	110.7(4)
C2-N3-C5	106.3(4)	C4-N1-C2	106.3(4)
N3-C5-C4	108.3(4)		

Tabla 4.1 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **24**

La estructura en estado sólido coincide con la propuesta a partir de los datos espectroscópicos en disolución. Así, en la Figura 4.2 se observa que en el catión de **24** el renio se encuentra en un entorno de coordinación pseudooctaédrico con los tres carbonilos en posición facial. Las otras tres posiciones de coordinación

las ocupan un ligando bipyridina y el imidazol. La distancia Re1-N1 de 2.193(3) Å es similar a la encontrada en otros compuestos de Re(I) con ligandos N-heterocíclicos.^{87, 59}

Los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-HIm})(\text{phen})]\text{BAr}'_4$ (**25**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{N-HIm})(\text{phen})]\text{BAr}'_4$ (**26**) se sintetizaron de un modo similar, mediante la sustitución del cloruro por el 1H-imidazol en presencia de la sal NaBAr'_4 (Esquema 4.3). Cabe señalar que para estos compuestos de Mo(II) no es necesario emplear una sal de plata para realizar la extracción del cloruro, sino que la sustitución de este ligando tiene lugar directamente. La formación de los compuestos **24** y **25** tiene lugar en aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente, y en buen rendimiento (96% para **24** y 79% para **25**).



Esquema 4.3 Síntesis de los compuestos **25** y **26**

Los compuestos **25** y **26** se caracterizaron analítica (C, H, N) y espectroscópicamente en disolución. En los espectros de IR de ambas especies se pueden ver dos bandas ν_{CO} características de compuestos de Mo(II) con dos ligandos carbonilo en disposición *cis*.

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN son consistentes con la geometría propuesta, mostrando la existencia de un plano de simetría en la molécula y la incorporación de un ligando N-HIm por cada fragmento metálico. En los espectros de ^1H RMN la señal más característica es un singlete ancho, a 9.85 ppm para **25** y a 9.61 ppm para **26**, que corresponde al grupo NH del ligando imidazol.

Tanto para el compuesto **24**, de Re(I), como para los compuestos de Mo(II) **25** y **26** hay que destacar que en los espectros de ^1H RMN se observan tres señales para los tres grupos CH del imidazol, lo que indica que para estos complejos no tiene lugar un proceso de disociación-recoordinación del ligando imidazol. Dicho proceso, rápido en la escala de tiempo de RMN, daría lugar al intercambio de las posiciones del hidrógeno y del metal coordinados a los átomos de nitrógeno

(prototropía y metalotropía), de manera que se observarían solamente dos señales para los tres grupos CH (Figura 4.3).⁸⁸

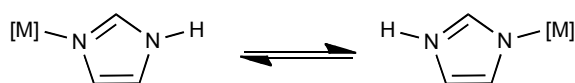
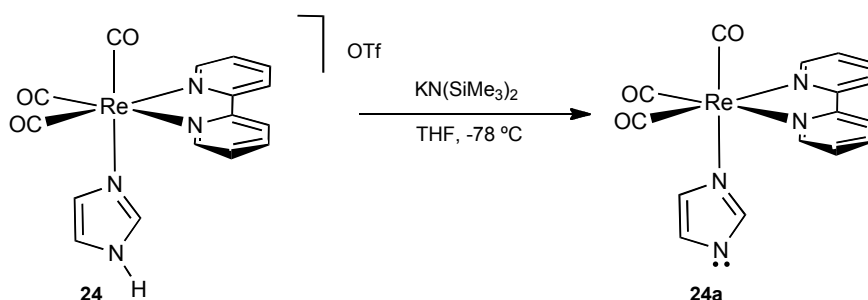


Figura 4.3 Proceso de prototropía y metalotropía

4.2 Desprotonación de los compuestos 24-26. Síntesis de especies con un ligando imidazolato terminal

Una vez sintetizados los compuestos **24-26**, que tienen un ligando N-HIm coordinado al átomo metálico, llevamos a cabo el estudio de su reactividad frente a bases fuertes. Estas especies presentan un grupo NH, que puede ser fácilmente desprotonado para dar lugar a los correspondientes complejos con un ligando imidazolato terminal.

La reacción del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-HIm})]\text{OTf}$ (**24**) con un equivalente de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en THF a baja temperatura, da lugar, de manera instantánea, a un cambio de color en la disolución, que va de amarillo a verde claro, y a una disminución significativa de la frecuencia de las bandas de los carbonilos en el espectro de IR, que pasan de 2032, 1926 cm^{-1} a 1917, 1911 cm^{-1} . Se produce así, como se muestra en el Esquema 4.4, la desprotonación del grupo NH del ligando imidazol, dando lugar a la formación de un nuevo producto neutro, **24a**.



Esquema 4.4 Síntesis del compuesto **24a**

El espectro de ^1H RMN del compuesto **24a** es consistente con la formación de este producto neutro con un ligando imidazolato terminal, dado que en el espectro no se observa la señal del hidrógeno perteneciente al grupo N-H y, como

se muestra en la Figura 4.4, el resto de señales son análogas a las encontradas para el compuesto precursor catiónico **24**.

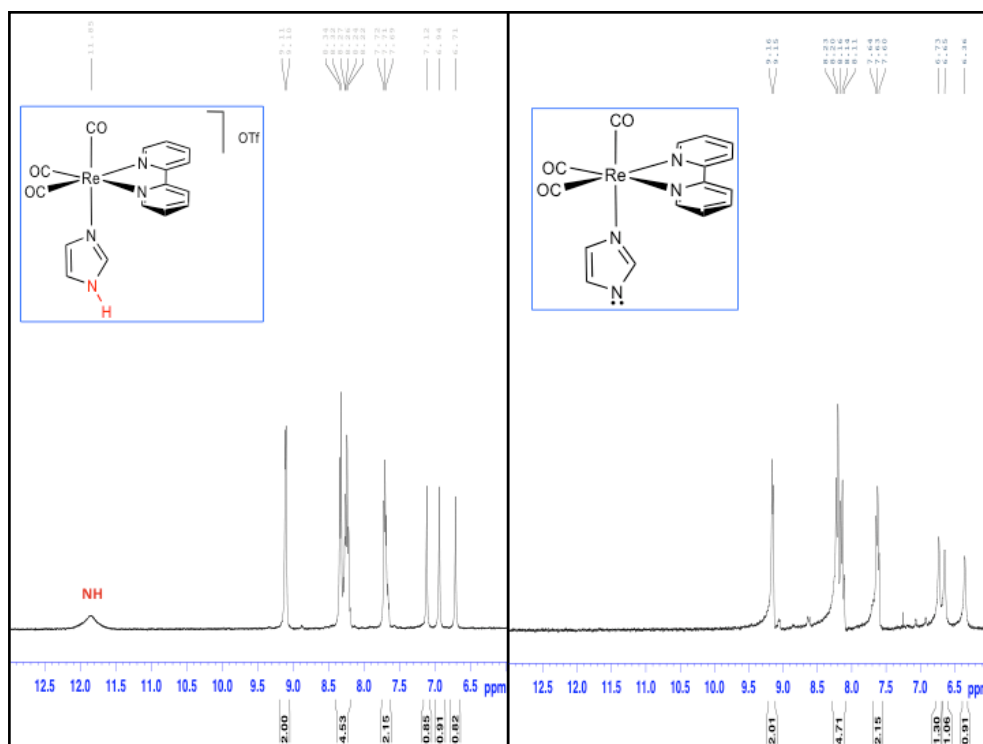
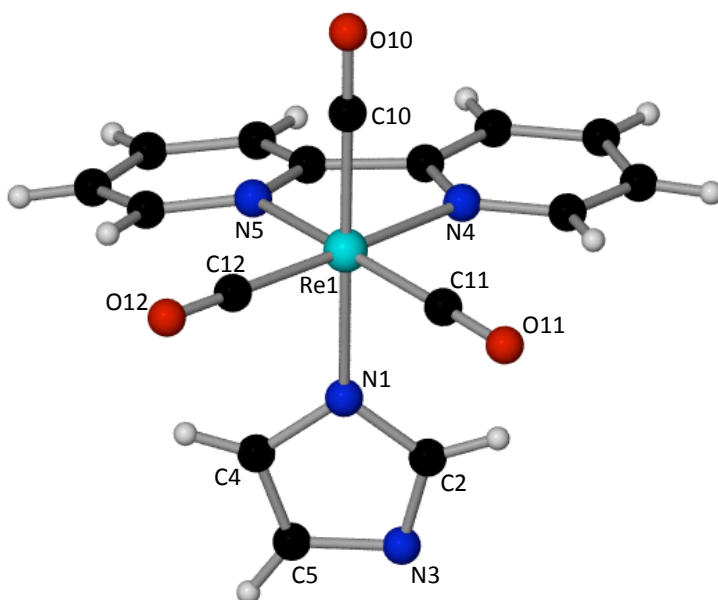


Figura 4.4 Fragmento de los espectros de ^1H RMN de los compuestos **24** (izquierda) y **24a** (derecha)

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **24a** en THF dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para la determinación de la estructura de este compuesto mediante difracción de rayos X. En la Figura 4.5 se puede ver una representación gráfica de la misma y en la Tabla 4.2 aparecen los datos estructurales (distancias y ángulos) más característicos.

Figura 4.5
Estructura en estado
sólido del compuesto
24a



Distancias de enlace (Å)			
Re1-N1	2.157(3)	C4-C5	1.360(6)
N1-C2	1.355(5)	N3-C5	1.384(5)
C2-N3	1.330(5)	N1-C4	1.383(5)
Re1-N4	2.171(5)	Re1-N5	2.175(5)
Re1-C10	1.940(4)	Re1-C11	1.908(4)
Re1-C12	1.927(4)		
Ángulos de enlace (°)			
N1-C2-N3	114.9(3)	C5-C4-N1	107.6(4)
C2-N3-C5	103.0(3)	C4-N1-C2	104.0(3)
N3-C5-C4	110.5(3)		

Tabla 4.2 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **24a**

En la Figura 4.5 se puede apreciar que en el compuesto **24** el átomo de renio se encuentra en un entorno de coordinación pseudooctaédrico, con tres ligandos carbonilo ocupando una cara y los tres nitrógenos de los ligandos N-heterocíclicos (bipy y N-Im) la cara opuesta del octaedro. El ligando imidazolato se coordina κ^1 al renio a través del nitrógeno N1, y el átomo de nitrógeno que ha sido desprotonado permanece sin ningún sustituyente (N3).

Al comparar el compuesto **24a** con el complejo metálico catiónico presente en **24** (Figura 4.2) se observa que la única diferencia radica en un átomo de hidrógeno, el del nitrógeno N3 en el compuesto **24**. Sin embargo, este hecho implica diferencias estructurales significativas. Así, por ejemplo, la distancia Re1-N1 es considerablemente más corta en el compuesto **24a** (2.157(3) Å) que en **24** (2.193(3) Å), lo que se debe al mayor carácter σ -dador del ligando imidazolato respecto al imidazol. Por otra parte, el ángulo C2-N3-C5, es más cerrado en **24a** (103.0(3) °) que en **24** 106.3(4) °, lo que atribuimos a que el par de electrones no enlazante presente en el compuesto **24a** es más voluminoso que el enlace N-H de **24** (Figura 4.6).

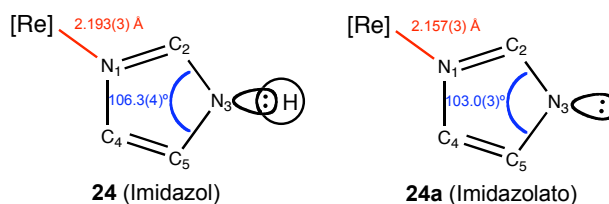


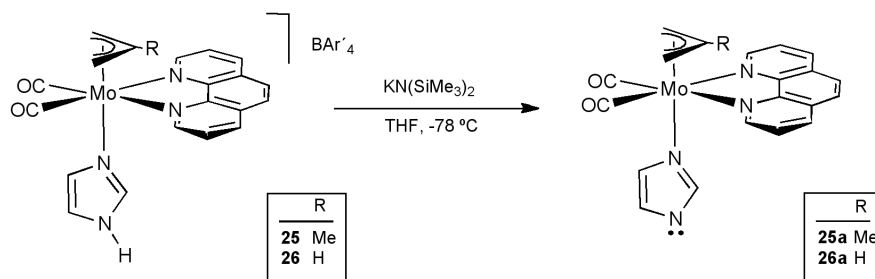
Figura 4.6 Datos estructurales más significativos de los compuestos **24** y **24a**

Si bien es cierto que las diferencias estructurales que acabamos de comentar entre los complejos metálicos de **24** y **24a** pueden considerarse significativas, hay que admitir que son pequeñas, y que la técnica de difracción de rayos X de monocristal presenta algunas limitaciones en lo que se refiere a determinación de hidrógenos, debido a la baja densidad electrónica de los mismos. Por ello motivos nos pareció adecuado llevar a cabo un análisis topológico de la densidad electrónica de ambos compuestos, obtenida a partir del mapa de Fourier que proporciona la técnica de difracción de rayos X. Este análisis permite obtener parámetros cuantitativos de los enlaces, más allá de los meros datos estructurales, a partir de la densidad de carga de los mismos en los puntos críticos de enlace, ρ_b .⁸⁹ En los compuestos **24** y **24a** los valores de ρ_b en los enlaces entre el átomo de renio y los ligandos son relativamente bajos (entre 0.3 y 0.6 eÅ⁻³), como es de esperar para enlaces dativos en complejos de metales de transición. En el caso del enlace Re1-N1 los valores de ρ_b son 0.361 y 0.475 eÅ⁻³ para **24** y **24a** respectivamente, lo que indica una mayor donación σ del ligando imidazolato que del ligando imidazol. Los demás enlaces se caracterizan por tener valores de densidad electrónica en los puntos críticos de 1.5 a 2.7 eÅ⁻³, lo que indica que se trata de enlaces covalentes. En los anillos heterocíclicos de los ligandos imidazolato e imidazol el valor de ρ_b se encuentra en el intervalo 1.6-1.9 eÅ⁻³, lo que muestra un carácter intermedio entre

un enlace simple y uno doble, lo que es consistente con la elevada deslocalización electrónica presente en los anillos aromáticos.

El análisis de la topología de la densidad electrónica, sin embargo, no es capaz de dar información sobre el carácter enlazante o no enlazante de los pares de electrones. Estos pares de electrones pueden, en cambio, ser localizados mediante la Laplaciana de la distribución de carga. En valor absoluto, los puntos máximos de esta función caracterizan los pares de electrones de los compuestos, permitiendo determinar si son enlazantes o no enlazantes en función del valor cuantitativo de la laplaciana. Así, en el compuesto **24a** (con un ligando imidazolato) para el átomo N3 se encuentran dos valores máximos de aproximadamente la misma magnitud, correspondientes, por tanto, a dos pares de electrones. Uno de los máximos se encuentra en el plano del anillo heterocíclico ($\nabla^2\rho = -10.1 \text{ eÅ}^{-5}$), y otro en un plano perpendicular al mismo ($\nabla^2\rho = -10.3 \text{ eÅ}^{-5}$), correspondientes ambos a dos pares de electrones no enlazantes. Por el contrario, para el átomo N3 del compuesto **24** (con un ligando imidazol) se observan también dos máximos, uno perpendicular al plano ($\nabla^2\rho = -10.2 \text{ eÅ}^{-5}$) y otro en el plano del anillo y de menor intensidad ($\nabla^2\rho = -5.1 \text{ eÅ}^{-5}$), lo que indica la existencia de un par de electrones no-enlazante y perpendicular al anillo y un par de electrones enlazante, que corresponde al enlace N-H.

Las reacciones de desprotonación de los complejos de Mo(II) con un ligando 1H-imidazol $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-HIm})(\text{phen})]\text{BAR}'_4$ (**25**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{N-HIm})(\text{phen})]\text{BAR}'_4$ (**26**), se realizaron análogamente a la del compuesto de renio $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-HIm})]\text{OTf}$ (**24**). Así la adición de un equivalente de base a una disolución de **25** ó **26** en THF a -78°C da lugar, una vez alcanzada la temperatura ambiente, a la formación de los compuestos **25a** y **26a** respectivamente (Esquema 4.5).



Esquema 4.5 Síntesis de los compuestos **25a** y **26a**

Los espectros de IR en disolución de los nuevos compuestos **25a** y **26a** son consistentes con la formación de complejos neutros a partir de derivados catiónicos, ya que se observa una disminución en las bandas ν_{CO} de unos 10 cm^{-1} .

Los espectros de ^1H y ^{13}C RMN de **25a** y **26a** están de acuerdo con la desprotonación del grupo NH del ligando imidazol. El aspecto más significativo de los mismos se encuentra en los espectros de ^1H RMN, observándose que el singlete ancho característico del grupo NH, presente de los compuestos precursores **25** y **26**, se encuentra ausente en los productos de desprotonación.

4.3 Empleo de los compuestos imidazolato como ligandos: síntesis de sales de imidazolio dimetaladas.

Como se ha ido comentando a lo largo de la presente Memoria, los N-alquilimidazoles, con un sustituyente alquilo o arilo en uno de sus átomos de nitrógeno se comportan, en general, como buenos ligandos debido a su gran capacidad σ -dadora.⁹⁰ Los complejos imidazolato descritos en el apartado anterior, $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{Im})]$ (**24a**), $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{Im})(\text{phen})]$ (**25a**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{Im})(\text{phen})]$ (**26a**), pueden considerarse como ligandos imidazol N-metalados, en los que el sustituyente de uno de sus nitrógenos es un fragmento organometálico en vez de un grupo R (Figura 4.7). Puede pensarse por tanto, que estos compuestos son potencialmente capaces de coordinarse a otros fragmentos metálicos a través del átomo de nitrógeno sin sustituyentes, es decir que pueden actuar como metaloligandos. Esto daría lugar a la formación de compuestos bimetalicos que, dependiendo de la naturaleza de los fragmentos empleados, podrían ser homo- o heterobinucleares.

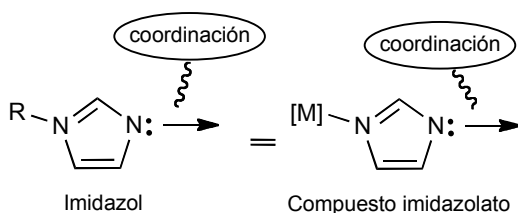
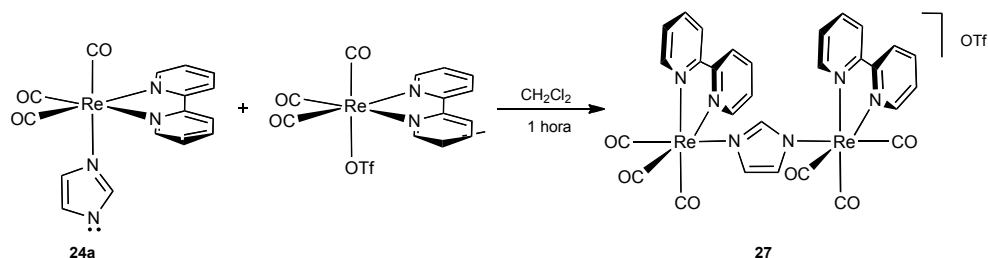


Figura 4.7 Analogía entre los N-alquilimidazoles y los complejos imidazolato

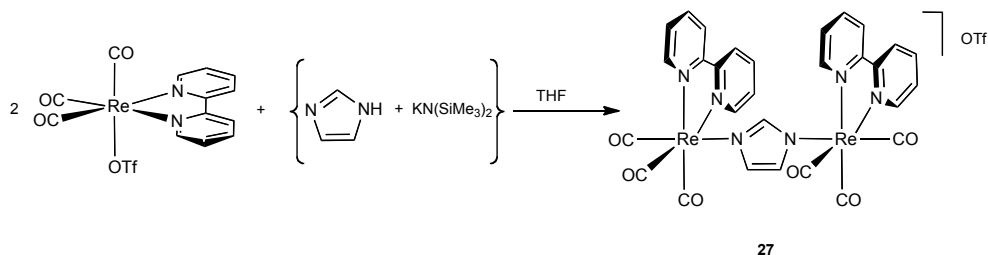
La adición de un equivalente de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{Im})]$ (**24a**) sobre una disolución de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy})]$ da lugar, al cabo de una hora a temperatura ambiente, a la formación del compuesto homobinuclear $\{[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-Im})\}\text{OTf}$ (**27**). La formación del compuesto **27** tiene lugar al producirse la

coordinación del compuesto imidazolato **24a** al otro átomo de renio, desplazando de la primera esfera de coordinación del metal al ligando lábil OTf (Esquema 4.6).



Esquema 4.6 Síntesis del compuesto **27**

Alternativamente, el compuesto **27** se puede preparar mediante la reacción del complejo $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{bipy})(\text{CO})_3]$ con la cantidad hemimolar del imidazolato libre (generado *in situ* por desprotonación del 1H-imidazol), como se muestra en el Esquema 4.7.



Esquema 4.7 Método de síntesis alternativo del compuesto **27**

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto **27** en CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, dio lugar a la formación de cristales de color amarillo pálido. La estructura del compuesto **27** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 4.8 está representado gráficamente el catión presente en el compuesto **27**, y en la Tabla 4.3 se recogen las distancias y ángulos más significativos de este complejo.

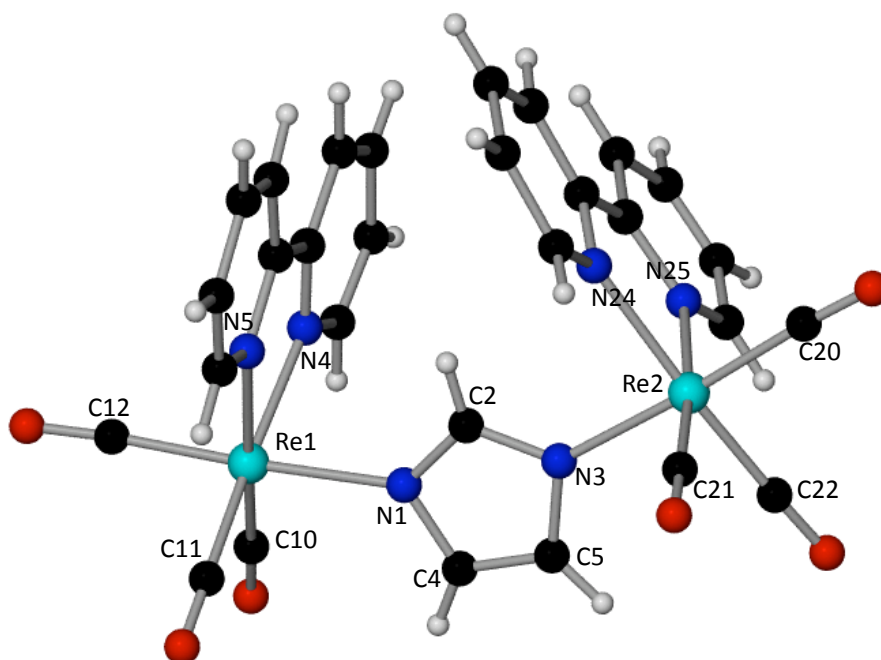


Figura 4.8 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **27**

Distancias de enlace (Å)			
Re1-N1	2.170(4)	C4-C5	1.357(10)
Re2-N3	2.163(5)	N3-C5	1.374(9)
C2-N3	1.341(7)	N1-C4	1.347(9)
N1-C2	1.321(6)	Re2-C20	1.929(6)
Re1-C10	1.899(6)	Re2-C22	1.909(7)
Re1-C11	1.903(7)	Re2-C21	1.889(8)
Re1-C12	1.924(6)	Re2-N24	2.184(7)
Re1-N4	2.175(5)	Re2-N25	2.172(5)
Re1-N5	2.170(5)		
Ángulos de enlace (°)			
N1-C2-N3	115.7(5)	C5-C4-N1	110.1(7)
C2-N3-C5	102.4(5)	C4-N1-C2	103.5(5)
N3-C5-C4	108.4(7)		

Tabla 4.3 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **27**

Como se muestra en la Figura 4.8 los dos átomos metálicos del catión de **27** se encuentran en un entorno de coordinación pseudooctaédrico, con los tres carbonilos en disposición facial. Los dos fragmentos $\{\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\}$ son prácticamente idénticos y se encuentran conectados mediante un ligando imidazolato puente que se coordina κ^1 a cada uno de ellos a través de un átomo de nitrógeno. Las distancias $\text{Re-N}(\text{imidazolato})$ [Re1-N1 de $2.170(4)$ Å y Re2-N3 de $2.163(5)$ Å] son indistinguibles y son intermedias entre la distancia Re-N del compuesto con un imidazolato terminal, **24a** ($2.157(3)$ Å) y la del compuesto **24** ($2.193(3)$ Å), con un ligando 1H-imidazol. Este hecho refleja que en el compuesto **27** el carácter aniónico del ligando puente se comparte entre los dos fragmentos metálicos, de manera que la donación σ del imidazolato a cada uno de los fragmentos $\{\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\}$ es menor que en el complejo imidazolato terminal **24a**. Por otra parte, las distancias y ángulos de enlace del anillo heterocíclico son intermedios entre los encontrados en el ligando imidazolato terminal (en **24a**) y los del ligando imidazol (en **23**), lo que es coherente con su naturaleza de ligando imidazolato puente.

El compuesto **27** se caracterizó espectroscópicamente en disolución. El espectro de IR de este compuesto muestra, en la zona donde aparecen las bandas correspondientes a los ligandos carbonilo, dos bandas a 2024 y 1918 cm^{-1} como cabe esperar para un compuesto de Re(I) catiónico con tres carbonilos en disposición facial. El espectro de IR de **27** es indistinguible del de un compuesto mononuclear, lo que puede deberse a la existencia de un plano de simetría en la molécula (plano YZ, Figura 4.9), que hace equivalentes los dos fragmentos $\{\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\}$.

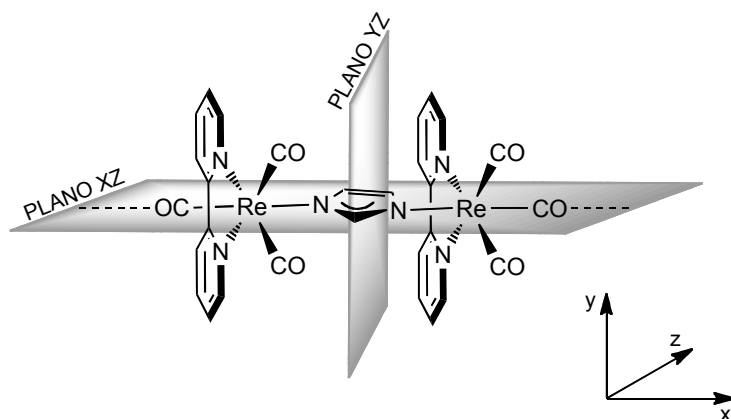
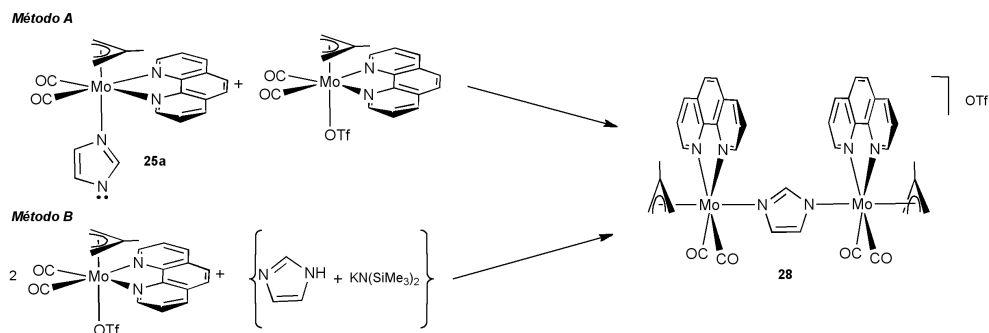


Figura 4.9 Planos de simetría XZ e YZ para el compuesto **27**

En los espectros de ^1H y ^{13}C RMN de **27** se puede apreciar, además de la existencia del plano de simetría antes mencionado que hace equivalentes los dos fragmentos $\{\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\}$, la existencia del plano XZ (Figura 4.9) que hace que cada uno de estos fragmentos sea, además, simétrico. Así, en el espectro de ^1H RMN se observan 4 señales, cada una correspondiente a cuatro hidrógenos, para los dos ligandos bipyridina y una única señal a 6.30 ppm, que integra por dos hidrógenos y que corresponde a los dos grupos CH del imidazolato puente entre los dos fragmentos metálicos. La señal correspondiente al grupo CH central del imidazolato se observa como un singulete a 5.84 ppm que integra como un átomo de hidrógeno. El espectro de ^{13}C RMN de **27** es también muy sencillo, de acuerdo con elevada simetría de la molécula, de manera que se observan dos señales a 197.2 y 192.7 ppm, la primera de doble intensidad que la segunda, que corresponden a los ligandos carbonilo. Se observan también las señales correspondientes a una bipy simétrica, y para el ligando imidazolato puente se observan dos singuletes a 139.4 y 127.8 ppm, el segundo de doble intensidad, que asignamos a los dos grupos CH equivalentes y al CH central, respectivamente.

El análisis de la Laplaciana de la densidad electrónica de los átomos N1 y N3 del compuesto **27** mostró que ambos átomos presentan dos máximos, uno perpendicular al plano del anillo ($\nabla^2\rho = -10.0 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ para N1 y $\nabla^2\rho = -10.1 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ para N3) correspondiente al par de electrones no enlazante, y uno en el plano ($\nabla^2\rho = -5.7 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ para N1 y $\nabla^2\rho = -5.5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ para N3) correspondiente al enlace Re-N(imidazolato).

Siguiendo las mismas estrategias empleadas para la síntesis del compuesto **27**, el empleo del compuesto imidazolato terminal $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})(\text{Im})]$ (**25a**) dio lugar a la síntesis del compuesto bimetalico de molibdeno **28** (Esquema 4.8).



Esquema 4.8 Síntesis del compuesto 28

El compuesto **28** se caracterizó analítica (C, H, N) y espectroscópicamente en disolución (IR, ^1H , ^{13}C RMN). En los espectros de RMN se observa, de manera análoga a lo que hemos comentado para el compuesto de renio **27**, una elevada simetría de manera que cada uno de los fragmentos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})\}$ es simétrico y además ambos fragmentos son equivalentes entre sí. En la Figura 4.10 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **28**.

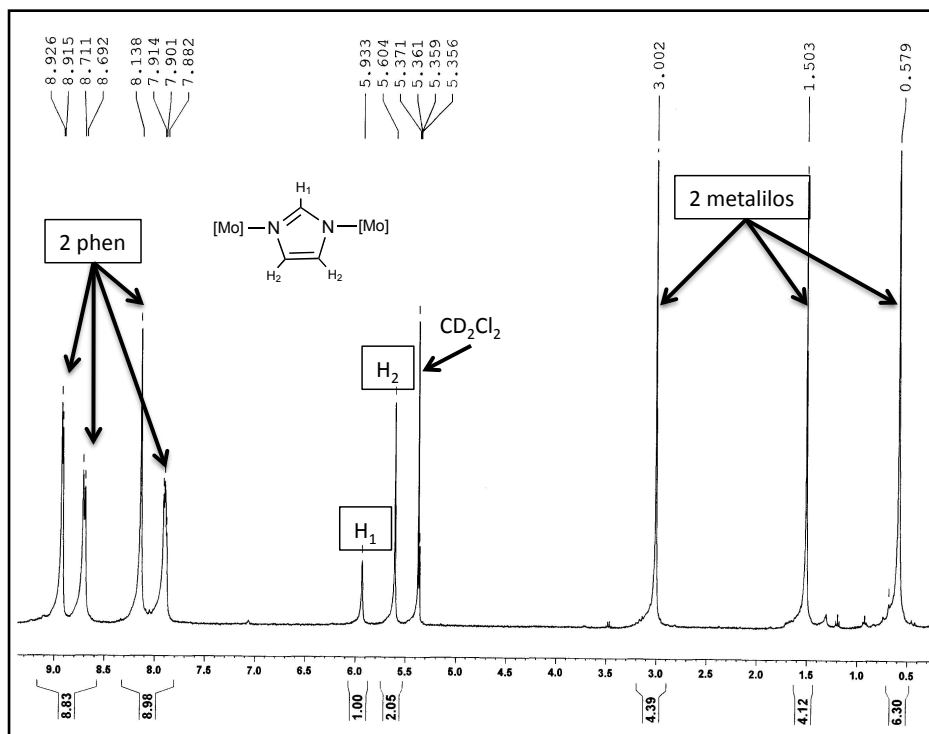
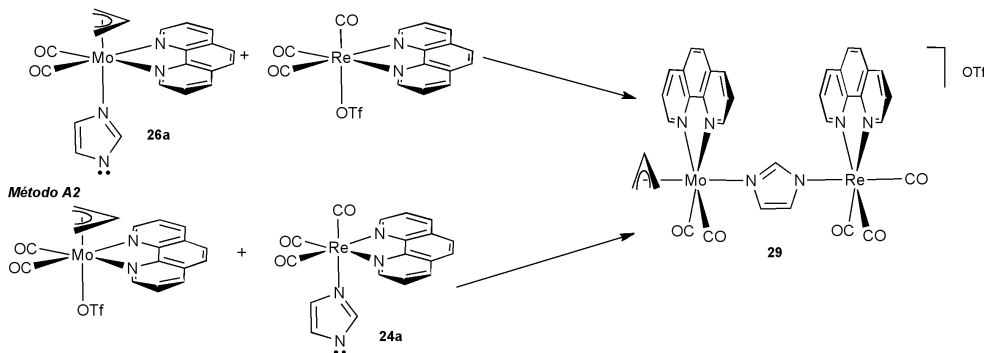


Figura 4.10 Espectro ^1H RMN del compuesto **28**

Una vez comprobada la capacidad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{Im})]\text{OTf}$ (**24a**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})(\text{Im})]$ (**25a**) para actuar como metaloligandos, continuamos nuestro estudio preparando compuestos heterobimetálicos con un ligando imidazolato puente. Para ello es necesario emplear el que hemos denominado ‘Método A’ en el Esquema 4.8, dado que el ‘Método B’ sólo permite la síntesis de compuestos homobinucleares. Comenzamos preparando el compuesto mixto entre los dos fragmentos de Re(I) y Mo(II) previamente empleados, encontrado que existen igualmente dos posibles rutas de

síntesis dependiendo del complejo que se emplee como metaloligando (Esquema 4.9).*

Método A1



Esquema 4.9 Síntesis del compuesto **29**

El compuesto mixto **29** se obtuvo por ambos métodos como único producto de reacción y en buen rendimiento. En el espectro de IR del compuesto **29** se puede apreciar claramente la naturaleza heterometálica del mismo, pues en la zona correspondiente a los ligandos carbonilo se observan 4 bandas, 2 de ellas características de un fragmento *fac*-{Re(CO)₃} a 2026 y 1919 cm⁻¹ y las otras 2 que corresponden al fragmento *cis*-{Mo(CO)₂}, a 1948 y 1864 cm⁻¹ (Figura 4.11)

* Por motivos de cristalización, para esta reacción hemos empleado el compuesto **25a** con el ligando alilo en lugar de metalilo.

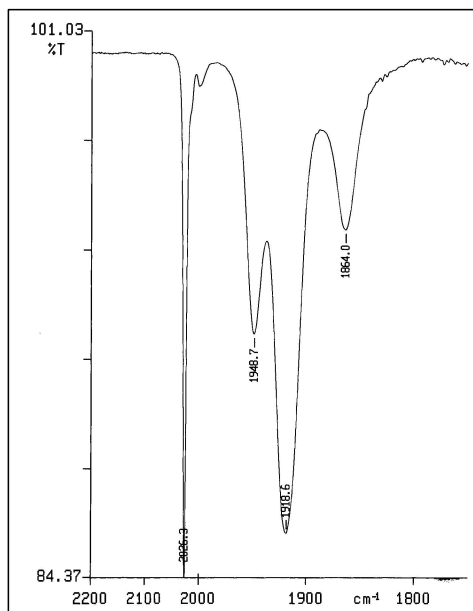


Figura 4.11 Espectro de IR del compuesto **29**

El espectro de ^1H RMN del compuesto **29** es consistente con la geometría propuesta, de manera que se observan dos conjuntos de 4 señales cada uno, correspondientes a las dos fenantrolinas presentes en la molécula. Se observan además 3 señales a 5.99, 5.85 y 5.75 ppm que corresponden a los tres grupos CH del ligando imidazolato puente. El compuesto **29** presenta, por tanto, un plano de simetría que hace que cada uno de los fragmentos metálicos sea simétrico (plano XZ en la Figura 4.9), aunque lógicamente esta especie ya no presenta el plano de simetría XY (Figura 4.9) y por eso los tres grupos CH del ligando imidazolato son ahora diferentes en el espectro de ^1H RMN. Consistentemente con esta simetría, en el espectro de ^{13}C RMN se observa una señal a 225.4 ppm que corresponde a los dos grupos carbonilo del molibdeno y otras dos señales, una de doble intensidad que la otra, a 196.5 y 192.3 ppm, que corresponden a los tres ligandos carbonilo unidos al átomo de renio. Además de estas señales, también se observan las correspondientes a los dos ligandos fenantrolina, las 3 señales de los tres grupos CH del imidazolato puente y las señales correspondientes a un ligando η^3 -alilo estático y simétrico.

La estructura en estado sólido del compuesto **29** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 4.12 se muestra una representación gráfica del catión presente en la misma.

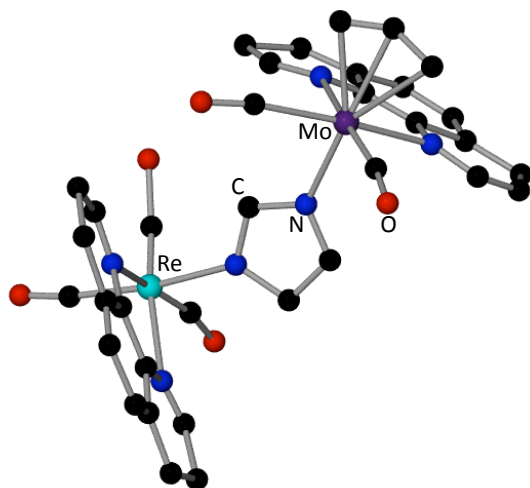


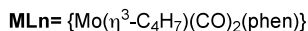
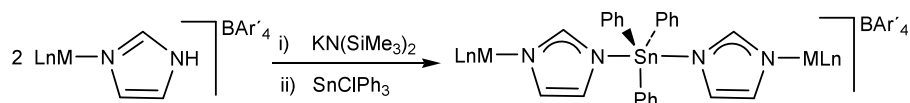
Figura 4.12 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **29**

Desafortunadamente los datos resultantes de la determinación estructural resultaron de baja calidad, de manera que no es posible, a partir de ellos, llevar a cabo una discusión de las distancias y ángulos de enlace. No obstante, la conectividad en la molécula (mostrada en la Figura 4.12) se pudo determinar sin ambigüedad y está de acuerdo con la deducida a partir de los datos espectroscópicos en disolución. El catión presente en el compuesto **29** está constituido por tanto por un fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}$ y un fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{phen})\}$ con un ligando puente imidazolato, coordinado κ^1 a cada átomo metálico.

El análisis topológico de la densidad electrónica del compuesto **29** es también consistente con la geometría propuesta (para más detalles ver Apéndice 2).

Basándonos en los resultados obtenidos hasta el momento y comentados en este Capítulo, decidimos extender el empleo de complejos imidazolato como metaloligandos a otros fragmentos metálicos, sin ser necesariamente metales de transición.

La reacción del complejo imidazolato **25a**, obtenido *in situ* por desprotonación del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{HIm})(\text{phen})]\text{BAR}'_4$ (**25**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en THF, con la cantidad equimolar del compuesto $[\text{SnClPh}_3]$, dio lugar a la formación del compuesto trinuclear $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})(\mu\text{-Im})]_2\{\text{SnPh}_3\}\text{BAR}'_4$ (**30**), como se muestra en el Esquema 4.10.



Esquema 4.10 Síntesis del compuesto 30

Cabe señalar que cuando la reacción se lleva a cabo empleando la cantidad estequiométrica del compuesto de estaño, el resultado de la misma es la formación de una mezcla de productos, constituida por el compuesto trinuclear **30** y SnClPh_3 sin reaccionar, en lugar de la formación del compuesto binuclear esperado.

La formación de este tipo de productos en reacciones de imidazoles con compuestos de estaño empleando una proporción 2:1 había sido previamente observada, aunque en estos casos se había atribuido esta estequiometría a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos NH de los ligandos imidazol y ligandos halogenuro coordinados al Sn.⁹¹ En el caso del compuesto **30**, no obstante, la posibilidad de formación de este tipo de enlaces de hidrógeno es inexistente, por lo que atribuimos la formación de este producto a la gran tendencia del átomo de estaño a estar pentacoordinado y adoptar una geometría de bipirámide trigonal.

El compuesto trinuclear **30** se caracterizó tanto en estado sólido como en disolución, y en la Figura 4.13 se representa la estructura en estado sólido del catión. En la Tabla 4.4 se encuentran recogidas las distancias y ángulos más significativos de este compuesto.

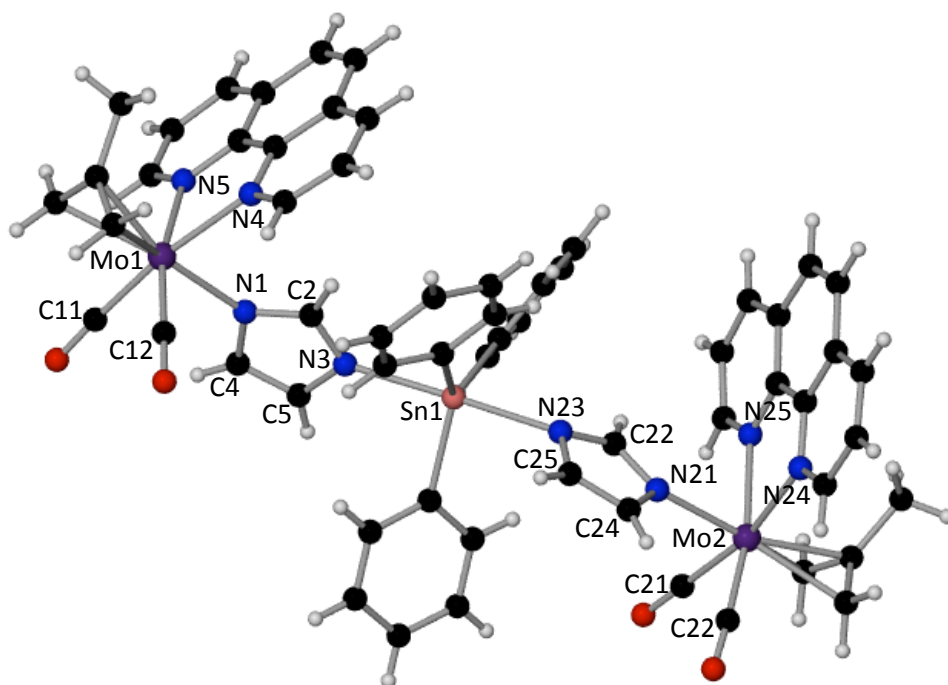


Figura 4.13 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **30**

Distancias de enlace (Å)			
Mo1-N1	2.224(4)	C4-C5	1.355(7)
Sn1-N3	2.296(4)	N3-C5	1.372(6)
Mo2-N21	2.216(4)	N21-C22	1.327(7)
Sn1-N23	2.297(4)	C22-N23	1.343(7)
N1-C2	1.343(6)	N21-C24	1.365(7)
C2-N3	1.327(6)	C24-C25	1.363(8)
N1-C4	1.383(7)	N23-C25	1.360(7)
Mo1-C11	1.979(6)	Mo2-C21	1.973(7)
Mo1-C12	1.969(6)	Mo2-C22	1.973(7)
Mo1-N4	2.254(4)	Mo2-N24	2.253(5)
Mo1-N5	2.241(4)	Mo2-N25	2.240(4)
Ángulos de enlace (°)			
N3-Sn1-N23	177.3(2)		

Tabla 4.4 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **30**

La estructura en estado sólido del catión del compuesto **30** está constituido por dos fragmentos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})(\text{Im})\}$ unidos por un fragmento $\{\text{SnPh}_3\}$ puente. Las distancias Mo-N(imidazolato) [2.214(4) Å y 2.224(4) Å] son intermedias entre las distancias Mo-N encontradas para complejos del mismo fragmento de Mo(II) y un ligando amina [2.303(3) Å] y un amiduro [2.105(4) Å].^{45h}

El átomo de estaño se encuentra pentacoordinado, en un entorno de coordinación de bipirámide trigonal con los tres grupos fenilo ocupando las posiciones ecuatoriales. Como cabe esperar para esta geometría, el ángulo N3-Sn1-N23, de 177.3(2) °, es próximo a la linealidad. Las distancias Sn-N(imidazolato) son prácticamente idénticas [2.299(4) Å y 2.296(4) Å] y ligeramente más largas que el valor medio encontrado (2.347 Å) para enlaces Sn-N en otros compuestos de Sn(IV) con ligandos imidazol.⁹¹ Por otra parte, los dos átomos de Mo se encuentran en un entorno de coordinación pseudooctaédrico con los dos carbonilos en disposición *cis* y compartiendo el plano ecuatorial con el ligando fenantrolina. En las posiciones axiales se encuentran el ligando metalilo coordinado η^3 y el imidazolato que actúa como puente al resto de la molécula. Las distancias y ángulos de enlace de los dos ligandos imidazolato son muy similares entre ellos, y son también análogos a los del ligando imidazolato del compuesto mononuclear **26**, observándose una ligera apertura del ángulo N-C-N como consecuencia del modo de coordinación puente entre dos fragmentos metálicos.

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **30** son consistentes con la estructura en estado sólido. En el espectro de IR se observan dos bandas νCO a 1947 y 1867 cm^{-1} características del fragmento *cis*- $\{\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CO})_2\}$. En el espectro de ^1H RMN se observa que, efectivamente, los dos fragmentos metálicos son equivalentes entre sí y se aprecia, además, la existencia de un plano de simetría que hace equivalentes las dos mitades de la molécula. De esta forma se observan la señales correspondientes a dos fragmentos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{Im})(\text{phen})\}$ equivalentes, y un multiplete que integra por 15 hidrógenos y que corresponde a los tres fenilos del grupo $\{\text{SnPh}_3\}$.

Como hemos comentado a lo largo de este Capítulo es posible preparar de una manera relativamente sencilla y en buen rendimiento compuestos bimetalicos con un ligando imidazolato puente. Estos compuestos catiónicos son homo- (**27** y **28**) o hetero-metalicos (**29**), y pueden considerarse por tanto como sales de imidazolio dimetaladas. Estudios preliminares de la desprotonación de estas nuevas especies han mostrado que la elección del fragmento metálico adecuado, y de la base a emplear son cruciales. Un estudio más detallado de este tipo de reactividad se está llevando a cabo en la actualidad en nuestro grupo de investigación.

PARTE EXPERIMENTAL

Aspectos generales

Condiciones generales de reacción.

Todas las reacciones que se describen en este apartado han sido efectuadas en atmósfera de nitrógeno, empleando matraces de Schlenk, líneas de vacío convencionales y agitación magnética. Todas las filtraciones se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno, empleando tierra de diatomeas en columnas de entre 15 y 30 cm de altura y 1-2 cm de diámetro, o con papel de filtro en el extremo de una cánula de acero, a través de la cual se ha hecho pasar la disolución empleando presión de nitrógeno. El diclorometano ha sido destilado sobre CaH_2 , el tetrahidrofurano y el éter dietílico sobre Na/benzofenona, el hexano y el tolueno sobre Na. La destilación de los disolventes se ha llevado a cabo, en todos los casos, bajo atmósfera de nitrógeno. Todos los reactivos han sido obtenidos de fuentes comerciales, excepto los compuestos $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-N})]$ (N-N = bipy, phen),⁴⁸ $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_3]\text{OTf}$,⁵⁹ $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_5]$,⁹² $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$,⁹³ NaBAR_4 ,⁹⁴ $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$,⁹⁵ N-MesIm⁹⁶ y $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2(\text{N-N})]$ ⁴⁷ (N-N= bipy, phen) que se han preparado de acuerdo con los métodos bibliográficos descritos.

Técnicas empleadas para la caracterización de compuestos.

Espectroscopia de infrarrojo (IR).

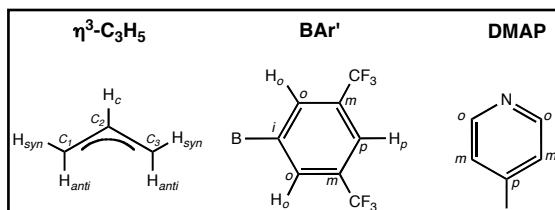
Los espectros de infrarrojo han sido obtenidos en un espectrómetro Perkin Elmer FT1720-X, con una resolución de 2 cm^{-1} . Para los espectros en disolución se han empleado celdas de CaF_2 con una separación de 0.1 mm y se ha restado en cada caso el espectro del disolvente correspondiente puro para descontar las bandas debidas al mismo.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

La resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ha sido obtenida en espectrómetros Bruker DPX-300, Bruker AV-400 y Bruker NAV-400. En todos los casos se han empleado tubos de 5mm y la señal de deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo magnético. El disolvente empleado ha sido CD_2Cl_2 previamente desoxigenado y guardado protegido de la luz en tubos Young sobre tamices moleculares de 4 Å. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm), tomando como referencia TMS (^1H y ^{13}C), y una disolución acuosa de H_3PO_4 al 85% (^{31}P). Las constantes de acoplamiento (J) se dan entre paréntesis, expresadas en hertzios (Hz). Los

espectros de ^{13}C y ^{31}P se obtuvieron con desacoplamiento total de protón y se expresan como $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN respectivamente.

Las notaciones empleadas para la asignación de señales empleadas en los espectros de ^1H y ^{13}C RMN han sido:



Análisis elemental.

El análisis elemental (C, H y N) de los compuestos incluidos en esta Memoria ha sido realizado por el Servicio de Análisis Elemental de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación de la Universidad de Vigo, empleando un microanalizador Fisons EA-1108.

Difracción de rayos X de monocristal.

La toma de datos de los compuestos determinados mediante difracción de rayos X de monocristal ha sido llevada a cabo por la Unidad de Difracción de Rayos X de Monocristal de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo y por la Unidad de Rayos X de la Universidad de Santiago de Compostela. La resolución de las estructuras ha sido llevada a cabo por la Dra. Lucía Riera (CSIC-Universidad de Oviedo), excepto las de los compuestos **24**, **24a** y **27** que han sido determinadas por el Dr. Amador Menéndez-Velázquez de la Universidad de Oviedo. Los datos cristalográficos se recogen en las tablas del Apéndice 1.

Cálculos computacionales.

Los cálculos computacionales incluidos en la presente Memoria han sido realizados por los Dres. Ramón López (Universidad de Oviedo) y Jesús Díaz (Universidad de Extremadura). En ellos se han empleado métodos DFT, concretamente el B3LYP,⁹⁷ basado en el híbrido de tres parámetros de Becke^{97a} unido al funcional de correlación con corrección de gradiente de Lee, Yang, y Parr,^{97b} usando el programa gaussian 03.⁹⁸

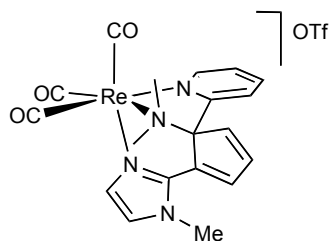
Síntesis de los compuestos incluidos en el Capítulo 1

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-Melm})]\text{OTf}$ (1).

A una disolución de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy})]$ (100 mg, 0.174 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) se le añade un equivalente N-metilimidazol (15 μL , 0.182 mmol). La mezcla se deja agitando durante ocho horas a temperatura ambiente. Concluido ese tiempo se concentra la disolución hasta aproximadamente 5 mL, se le añade hexano (20 mL), lo que provoca la precipitación de un sólido amarillo, que se lava con hexano (2×20 mL) y con éter dietílico (2×20 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento	104 mg (91 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{ReS}$)	Calculado	%C 32.88	%H 2.15	%N 8.57
	Encontrado	%C 32.93	%H 1.98	%N 8.74
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2033 , 1929, 1918 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 9.09 (m, 2H bipy), 8.61 (m, 2H bipy), 8.31 (m, 2H bipy), 7.71 (m, 2H bipy), 7.24 (s, 1H NCHN N-Melm), 6.82 (s, 1H CH N-Melm), 6.60 (s, 1H CH N-Melm), 3.59 (s, 3H CH_3 N-Melm).			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 198.5 (2CO), 194.2 (CO), 158.1, 155.4, 143.4, 130.8, 127.6 (bipy), 142.1, 131.8, 124.9 (N-Melm), 37.0 (CH_3 N-Melm).			

Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-Melm})]\text{OTf}$ (**1**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, y posterior reacción con MeOTf . Síntesis de **1b**.



A una disolución de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-Melm})]\text{OTf}$ (**1**) (50mg, 0.076 mmol) en THF (20 mL) a -78°C se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.18 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.091 mmol), produciéndose un cambio de color instantáneo. El disolvente se evapora a vacío, el sólido rojo resultante se redisuelve en CH_2Cl_2 (20 mL) y se filtra utilizando una cánula y presión positiva de nitrógeno. Se añade MeOTf (16.7 μL , 0.152 mmol) y se deja con agitación a temperatura ambiente durante quince minutos. El disolvente se evapora a vacío hasta un volumen aproximado de 5 mL y la adición de hexano (20 mL) provoca la precipitación de un sólido amarillo, que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a vacío. Los cristales empleados para la determinación de la estructura del compuesto **1b** mediante difracción de rayos X de monocristal se obtuvieron por difusión lenta de hexano (25 mL) sobre una disolución concentrada de **1b** en CH_2Cl_2 .

Rendimiento	28 mg (54 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{ReS}$)	Calculado	%C 35.04	%H 2.65	%N 8.17
	Encontrado	%C 34.81	%H 2.32	%N 8.29
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2033, 1922 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 8.83 (m, 1H py'), 7.99 (m, 1H py'), 7.51 (m, 1H Cp'), 7.48 (m, 1H Cp'), 7.44 (m, 1H CH N-Melm), 7.36 (m, 1H py'), 7.17 (s, 1H Cp'), 7.15 (m, 1H CH N-Melm), 6.90 (m, 1H py'), 3.88 (s, 3H CH_3), 3.40 (s, 3H CH_3), 2.78 (s, 3H CH_3).			

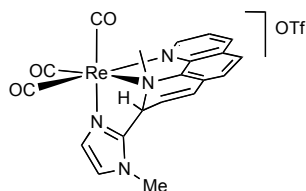
Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{N-Melm})]\text{OTf}$ (**2**).

Se prepara análogamente a como se ha descrito para **1**, partiendo de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{phen})]$ (140 mg, 0.233 mmol) y de N-metilimidazol (20 μL , 0.243 mmol). El compuesto **2** se obtuvo como un sólido amarillo.

Rendimiento	152 mg (97 %)
--------------------	---------------

Análisis Elemental (C ₂₀ H ₁₄ F ₃ N ₄ O ₆ ReS)	Calculado	%C 35.24	%H 2.07	%N 8.22
	Encontrado	%C 35.16	%H 2.31	%N 8.45
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2032 , 1930 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 9.55 (m, 2H phen), 8.83 (m, 2H phen), 8.21 (s, 2H phen), 8.13 (m, 2H phen), 7.42 (s, 1H NCHN N-MeIm), 6.71 (s, 1H CH N-MeIm), 6.45 (s, 1H CH N-MeIm), 3.52 (s, 3H CH ₃ N-MeIm).			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 195.8 (2CO), 195.7 (CO), 153.7, 146.6, 139.9, 128.3, 128.2, 127.0 (phen), 131.2, 128.8, 122.3 (N-MeIm), 33.4 (CH ₃ , N-MeIm).			

Reacción de [Re(CO)₃(phen)(N-MeIm)]OTf (2) con KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con MeOTf. Síntesis de 2b.



Se añade KN(SiMe₃)₂ (0.18 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.091 mmol) a una disolución de [Re(CO)₃(phen)(N-MeIm)]OTf (**2**) (50 mg, 0.073 mmol) en THF (20 mL) a -78 °C. El disolvente se evapora a vacío y el residuo rojo obtenido se redisuelve en CH₂Cl₂ (20 mL). Esta disolución se filtra empleando una cánula y presión positiva de nitrógeno. A continuación se añade MeOTf (18.0 μL, 1.61 mmol) y se deja con agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente. El disolvente se evapora a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5mL y la adición de hexano (20 mL) provoca la precipitación de un sólido amarillo que se lava con hexano (2 × 20 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento	38 mg (75 %)			
Análisis Elemental (C ₂₁ H ₁₆ F ₃ N ₄ O ₆ ReS)	Calculado	%C 36.26	%H 2.32	%N 8.05
	Encontrado	%C 36.42	%H 2.08	%N 7.78
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2034, 1924 (ν _{CO})			

¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

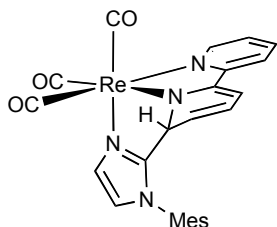
δ 9.34 (dd, *J*= 5.0, 1.4 Hz, 1H phen), 8.49 (dd, *J*= 8.5, 1.4 Hz, 1H phen), 8.00 (d, *J*= 8.4 Hz, 1H phen), 7.65 (dd, *J*= 8.5, 5.0 Hz, 1H phen), 7.62 (d, *J*= 8.4 Hz, 1H phen), 7.35 (d, *J*= 9.7 Hz, 1H phen), 6.97 (dd, *J*= 9.7, 5.6 Hz, 1H phen), 6.89 (d, *J*= 1.5 Hz, 1H CH N-MesIm), 6.80 (d, *J*= 1.5 Hz, 1H CH N-MesIm), 5.68 (d, *J*= 5.6 Hz, 1H phen), 3.73 (s, 3H CH₃), 3.65 (s, 3H CH₃).

Síntesis de [Re(CO)₃(bipy)(N-MesIm)]OTf (3).

Se prepara análogamente a como se a descrito para **1**, partiendo de [Re(OTf)(CO)₃(bipy)] (100 mg, 0.17 mmol) y de N-mesitilimidazol (33 mg, 0.17 mmol). El compuesto **3** se obtuvo como un sólido amarillo.

Rendimiento	98 mg (74 %)			
Análisis Elemental (C ₂₆ H ₂₂ F ₃ N ₄ O ₆ ReS)	Calculado	%C 40.99	%H 2.91	%N 7.35
	Encontrado	%C 41.27	%H 2.75	%N 7.42
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2034 , 1933 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 9.12 (m, 2H bipy), 8.73 (m, 2H bipy), 8.35 (m, 2H bipy), 7.74 (m, 2H bipy), 7.24 (s, 1H NCHN N-MesIm), 6.95 (s, 2H N-MesIm), 6.82 (s, 1H CH N-MesIm), 6.59 (s, 1H CH N-MesIm), 2.30 (s, 3H CH ₃ N-MesIm), 1.70 (s, 6H CH ₃ N-MesIm).			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 195.9 (2CO), 191.2 (CO), 155.7, 153.8, 152.9, 141.4, 140.5, 139.4, 134.4, 129.3, 128.5, 127.65, 125.1, 123.4 (bipy y N-MesIm), 20.7 (CH ₃ , N-MesIm), 16.7 (2CH ₃ , N-MesIm).			

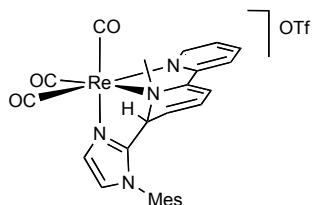
Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**3**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis del compuesto **3a**.



Se añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.16 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.080 mmol) a una disolución del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**3**) (50 mg, 0.066 mmol) en THF (20 mL) a -78°C . Se observa un cambio instantáneo en el color de la disolución, que pasa de amarillo a rojo intenso. La disolución resultante se evapora a presión reducida, el residuo se extrae en tolueno (30 mL) y la disolución se filtra empleando una cánula y presión positiva de nitrógeno. El disolvente se evapora a vacío y el sólido se lava con hexano (2×20 mL). La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada de **3a** en THF a -20°C dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para la determinación de la estructura mediante difracción de rayos X.

Rendimiento	22 mg (55 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_3\text{Re}$)	Calculado	%C 49.09	%H 3.46	%N 9.16
	Encontrado	%C 49.36	%H 3.52	%N 9.20
IR (THF, cm^{-1})	2005, 1893, 1886 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 8.92 (m, 1H bipy), 7.72 (m, 1H bipy), 7.66 (s, 1H N-MesIm), 7.63 (m, 1H bipy), 7.19 (m, 1H bipy), 7.15 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H CH N-MesIm), 7.00 (s, 1H N-MesIm), 6.76 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H CH N-MesIm), 5.87 (m, 1H bipy), 5.53 (m, 1H bipy), 5.31 (m, 1H bipy), 4.36 (m, 1H bipy), 2.36 (s, 3H CH_3 N-MesIm), 1.93 (s, 3H CH_3 N-MesIm), 1.89 (s, 3H CH_3 N-MesIm).			

Reacción del compuesto **3a** con MeOTf. Síntesis de **3b**.



A una disolución del compuesto **3a** (50 mg, 0.082 mmol) en tolueno (20 mL) se le añade MeOTf (9.0 μ L, 0.082 mmol) y se deja con agitación 30 minutos a temperatura ambiente. La disolución amarilla así obtenida, se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5 mL, se le añade hexano (20 mL), y se obtiene el compuesto **3b** como un sólido amarillo.

Rendimiento 43 mg (68 %)

Análisis Elemental
(C₂₇H₂₄F₃N₄O₆ReS)

Calculado %C 41.80 %H 3.12 %N 7.35

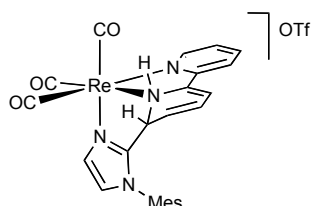
Encontrado %C 41.63 %H 2.98 %N 7.51

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2034, 1929 (ν_{CO})

¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

δ 8.12 (m, 1H bipy), 8.07 (m, 1H bipy), 7.74 (m, 1H bipy), 7.54 (m, 1H bipy), 7.31 (s, 1H N-MesIm), 7.11 (s, 1H N-MesIm), 7.03 (d, J = 1.6 Hz, 1H CH N-MesIm), 7.01 (d, J = 1.6 Hz, 1H CH N-MesIm), 6.96 (m, 1H bipy), 6.36 (m, 1H bipy), 5.24 (m, 1H bipy), 5.14 (m, 1H bipy), 3.42 (s, 3H, NCH₃), 2.41 (3H, CH₃ N-MesIm), 2.02 (3H, CH₃ N-MesIm), 1.77 (3H, CH₃ N-MesIm).

Reacción del compuesto **3a** con HOTf. Síntesis de **3c**.



Se añade HOTf (7.0 μ L, 0.082 mmol) a una disolución del compuesto **3a** (50 mg, 0.082 mmol) en tolueno (20 mL) y la mezcla se deja con agitación a temperatura ambiente 30 minutos. Transcurrido ese tiempo se observa un cambio de color en la disolución, que pasa de rojo a amarillo. El disolvente se evapora a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5mL y se añade hexano

(20 mL), lo que provoca la precipitación de un sólido amarillo que se lava con hexano (2 \times 20 mL). La difusión lenta de hexano (25 mL) sobre una disolución concentrada de **3c** en CH₂Cl₂ a -20 °C dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para la caracterización estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	37 mg (59 %)			
Análisis Elemental (C₂₆H₂₂F₃N₄O₆ReS)	Calculado	%C 40.99	%H 2.91	%N 7.35
	Encontrado	%C 41.08	%H 2.84	%N 7.21
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2034 , 1918 (vco)			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 8.99 (m, 1H bipy), 8.23 (m, 1H bipy), 7.94 (m, 1H bipy), 7.77 (m, 1H bipy), 7.40 (m, 1H bipy), 7.28 (s, 1H N-MesIm), 6.93 (s, 1H N-MesIm), 7.08 (s, 1H CH N-MesIm), 6.98 (s, 1H CH N-MesIm), 6.93 (s, 1H N-MesIm), 6.83 (m, 1H bipy), 6.19 (m, 1H bipy), 5.32 (m, 1H bipy), 2.38 (3H, CH ₃ N-MesIm), 1.98 (3H, CH ₃ N-MesIm), 1.75 (3H, CH ₃ N-MesIm).			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 198.2 (CO), 196.8 (CO), 196.2 (CO), 159.3, 156.3, 155.4, 151.1, 143.6, 141.8, 141.7, 140.7, 137.2, 133.2, 132.4, 132.0, 131.8, 130.1, 126.5, 126.4, 126.2, 124.5, 59.1 (bipy y N-MesIm), 23.3, 19.9, 19.1 (3CH ₃ , N-MesIm).			

Síntesis de [Re(CO)₃(phen)(N-MesIm)]OTf (**4**).

Se prepara análogamente a como se ha descrito para **1**, partiendo de [Re(OTf)(CO)₃(phen)] (140 mg, 0.233 mmol) y N-mesitilimidazol (44 mg, 0.236 mmol). El compuesto **4** se obtuvo como un sólido amarillo.

Rendimiento	135 mg (75 %)			
Análisis Elemental (C₂₈H₂₂F₃N₄O₆ReS)	Calculado	%C 42.80	%H 2.82	%N 7.13
	Encontrado	%C 42.73	%H 2.65	%N 7.22
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2034 , 1932 (vco)			

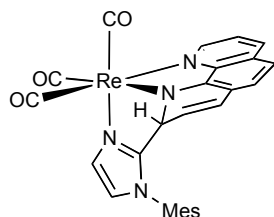
^1H -RMN
(CD_2Cl_2)

δ 9.55 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H phen), 8.87 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H phen), 8.24 (s, 2H phen), 8.15 (dd, $J = 8.3, 5.0$ Hz, 2H phen), 7.17 (s, 1H NCHN N-MesIm), 6.87 (s, 2H N-MesIm), 6.67 (s, 1H CH N-MesIm), 6.52 (s, 1H CH N-MesIm), 2.25 (s, 3H CH_3 N-MesIm), 1.49 (s, 6H CH_3 N-MesIm).

^{13}C -RMN $\{^1\text{H}\}$
(CD_2Cl_2)

δ 198.6 (2CO), 194.0 (CO), 156.1, 148.8, 142.7, 141.8, 136.7, 133.7, 133.2, 131.6, 130.8, 130.3, 129.5, 128.6, 125.2 (phen y N-MesIm), 28.0 (CH_3 , N-MesIm), 18.9 (2 CH_3 , N-MesIm).

Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**4**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis del compuesto **4a**.



Se añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.15 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.075 mmol) a una disolución de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**4**) (50 mg, 0.064 mmol) en THF (20 mL) a -78°C , observándose un cambio inmediato en el color de la disolución de amarillo a rojo. La disolución resultante se evapora a presión reducida, el residuo se redissuelve en tolueno (30 mL) y se filtra utilizando una cánula y presión positiva de nitrógeno. El disolvente se evapora, el sólido se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento	25 mg (63 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_3\text{Re}$)	Calculado	%C 51.01	%H 3.33	%N 8.81
	Encontrado	%C 49.83	%H 3.42	%N 8.85
IR (THF, cm^{-1})	2006, 1891 (ν_{CO})			

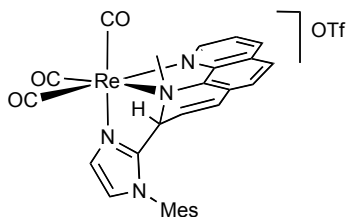
^1H -RMN
(CD_2Cl_2)

δ 9.55 (d, J = 5.0 Hz, 2H phen), 8.87 (d, J = 8.3 Hz, 2H phen), 8.24 (s, (dd, J = 4.9, 1.3 Hz, 1H phen), 8.07 (dd, J = 8.3, 1.3 Hz, 1H phen), 7.27 (dd, J = 8.3, 4.9 Hz, 1H phen), 7.06 (d, J = 1.5 Hz, 1H CH N-MesIm), 7.04 (s, 1H N-MesIm), 6.99 (d, J = 8.0 Hz, 1H phen), 6.94 (s, 1H N-MesIm), 6.79 (d, J = 8.0, 1H phen), 6.70 (d, J = 1.5 Hz, 1H CH N-MesIm), 6.34 (d, J = 9.6 Hz, 1H phen), 5.52 (d, J = 6.0 Hz, 1H phen), 4.87 (dd, J = 9.6, 6.0 Hz, 1H phen), 2.37 (s, 3H CH_3 N-MesIm), 1.98 (s, 3H CH_3 N-MesIm), 1.66 (s, 3H CH_3 N-MesIm).

^{13}C -RMN $\{^1\text{H}\}$
(CD_2Cl_2)

δ 203.4 (CO), 201.4 (CO), 200.8 (CO), 159.2, 159.0, 151.6, 147.9, 142.3, 139.3, 138.0, 137.5, 134.1, 133.1, 131.4, 131.3, 130.7, 130.5, 129.2, 128.9, 123.9, 123.8, 123.1, (phen y N-MesIm), 28.0 (CH_3 N-MesIm), 19.6 (CH_3 N-MesIm), 19.2 (CH_3 N-MesIm).

Reacción de 4a con MeOTf. Síntesis de 4b.

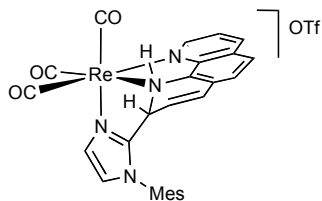


A una disolución del compuesto **4a** (50 mg, 0.078 mmol) en tolueno (20 mL) se le añade MeOTf (9.0 μL , 0.082 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla se deja agitando 30 minutos y se observa que la disolución experimenta un cambio de color de rojo a amarillo. Se evapora el disolvente a presión reducida hasta un volumen de 5 mL y la adición

de hexano (20 mL) provoca la precipitación de un sólido amarillo, que tras retirar el disolvente, se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a vacío. El compuesto **4b** se obtuvo en forma de cristales mediante difusión lenta de hexano (25 mL) sobre una disolución concentrada de **4b** en THF a -20 $^\circ\text{C}$. Uno de los cristales así obtenidos resultó de la calidad necesaria para la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	41 mg (67 %)			
Análisis Elemental (C ₂₉ H ₂₄ F ₃ N ₄ O ₆ ReS)	Calculado	%C 43.75	%H 3.02	%N 7.01
	Encontrado	%C 43.51	%H 3.07	%N 7.35
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2035 , 1927 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	<p>δ 9.42 (dd, <i>J</i>= 5.0, 1.2 Hz, 1H phen), 8.59 (dd, <i>J</i>= 8.3, 1.2 Hz, 1H phen), 8.06 (dd, <i>J</i>= 8.3, 2.8 Hz, 1H phen), 7.74 (dd, <i>J</i>= 8.3, 5.0 Hz, 1H phen), 7.60 (dd, <i>J</i>= 8.3, 2.8 Hz, 1H phen), 7.15 (d, <i>J</i>= 1.6 Hz, 1H CH N-MesIm), 7.13 (s, 1H, N-MesIm), 7.00 (s, 1H, N-MesIm), 6.89 (d, <i>J</i>= 9.5 Hz, 1H phen), 6.86 (d, <i>J</i>= 1.6 Hz, 1H CH N-MesIm), 5.45 (dd, <i>J</i>= 9.5, 5.6 Hz, 1H phen), 5.32 (m, 1H phen, parcialmente solapado con la señal del disolvente deuterado empleado), 3.62 (s, 3H NCH₃), 2.41 (s, 3H CH₃ N-MesIm), 2.05 (s, 3H CH₃ N-MesIm), 1.31 (s, 3H CH₃ N-MesIm).</p>			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	<p>δ 195.7 (CO), 194.5 (CO), 193.9(CO), 155.4, 147.0, 143.6, 141.6, 139.8, 138.8, 135.0, 134.7, 130.8, 130.5, 130.4, 130.3, 130.2, 129.7, 129.6, 127.4, 126.6, 124.6, 124.2, 123.9, 65.6 (N-MesIm y phen), 50.3 (NCH₃), 21.0 (CH₃ N-MesIm), 17.1 (CH₃ N-MesIm), 16.7 (CH₃ N-MesIm).</p>			

Reacción de 4a con HOTf. Síntesis de 4c.



A una disolución del compuesto **4a** (50 mg, 0.078 mmol) en tolueno (20 mL) se le añade HOTf (7.0 μL, 0.078 mmol) y se deja con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación, después de observar un cambio de color de rojo a amarillo, el disolvente se evapora a presión reducida hasta un volumen de 5mL. La adición de hexano (20 mL) provoca la precipitación de un sólido amarillo, el cual se lava con hexano (2 × 20 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento 39 mg (64 %)

Análisis Elemental
(C₂₈H₂₂F₃N₄O₆ReS)

Calculado %C 42.80 %H 2.82 %N 7.13

Encontrado %C 42.65 %H 3.01 %N 7.18

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)

2032 , 1932, 1914 (ν_{CO})

¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

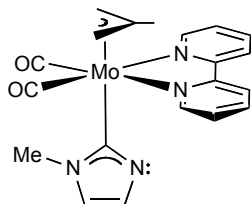
δ 9.37 (d, *J*= 4.2 Hz, 1H phen), 8.43 (d, *J*= 8.4 Hz, 1H phen), 7.89 (d, *J*= 8.3 Hz, 1H phen), 7.59 (dd, *J*= 8.4, 4.2 Hz, 1H phen), 7.48 (d, *J*= 8.3 Hz, 1H phen), 7.12 (s, 1H N-MesIm), 7.08 (s, 1H CH N-MesIm), 6.93 (s, 1H CH N-MesIm), 6.79 (s, 1H N-MesIm), 6.72 (m, 1H phen), 5.57 (m, 1H phen), 5.43 (m, 1H phen), 2.38 (s, 3H CH₃ N-MesIm), 2.00 (s, 3H CH₃ N-MesIm), 1.29 (s, 3H CH₃ N-MesIm).

Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (5).

Se añade AgOTf (70 mg, 0.27 mmol) a una disolución del compuesto $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2]$ (100 mg, 0.25 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) y MeCN (0.5 mL). La mezcla se deja con agitación a temperatura ambiente 45 minutos, a continuación se evapora el disolvente a presión reducida y el residuo se extrae con CH_2Cl_2 (30 mL). Seguidamente, se filtra, para eliminar el AgBr formado, empleando una columna y tierra de diatomeas, y a la disolución resultante se le añade N-MeIm (13 μL , 0.25) y se deja agitar durante 1 h. Se evapora el disolvente a vacío hasta un volumen aproximado de 5 mL, y la adición de hexano da lugar a la precipitación de un sólido rojo que se lava con hexano (2 \times 20 mL).

Rendimiento	121 mg (82 %)			
Análisis Elemental (C₂₁H₂₁F₃MoN₄O₅S)	Calculado	%C 42.43	%H 3.46	%N 9.42
	Encontrado	%C 42.87	%H 3.66	%N 9.21
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1951, 1867 (ν_{CO})			
¹H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 8.86 (m, 2H, bipy), 8.51 (m, 2H, bipy), 8.22 (m, 2H, bipy), 7.65 (m, 2H, bipy), 7.27 (s, 1H, NCHN N-MeIm), 6.81 (Sancho, 1H, CH N-MeIm), 6.28 (Sancho, 1H, CH N-MeIm), 3.59 (s, 3H, CH ₃ N-MeIm), 3.08 (s, 2H, H _{syn} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 2.11 (s, 2H, H _{anti} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 1.03 (s, 3H, CH ₃ $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).			
¹³C-RMN {¹H} (CD_2Cl_2)	δ 225.6 (CO), 154.1, 152.3, 140.8, 127.6, 124.7 (bipy), 139.7 (NCHN, N-MeIm), 128.8 (CH N-MeIm), 122.6 (CH N-MeIm), 84.1 (C ₂ $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 56.6 (C ₁ y C ₃ $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 34.9 (CH ₃ N-MeIm), 18.8 (CH ₃ $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).			

Reacción de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(\text{N-Melm})]\text{OTf}$ (**5**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis del compuesto **5a**.

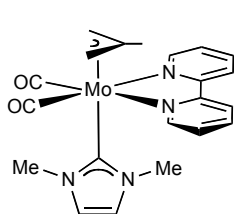


Se añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.20 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.100 mmol) sobre una disolución de **5** (80 mg, 0.084 mmol) en THF previamente enfriada a -78°C . Una vez que la mezcla de reacción alcanza la temperatura ambiente, se evapora el disolvente a sequedad y el residuo rojo oscuro se redissuelve en tolueno y se filtra empleando una cánula. La disolución resultante se concentra a vacío y la adición de hexano

(20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido rojo que se lava con hexano (2×20 mL).

Rendimiento	32 mg (86 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{MoN}_4\text{O}_2$)	Calculado	%C 54.06	%H 4.54	%N 12.61
	Encontrado	%C 54.40	%H 4.11	%N 12.23
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1923 , 1839 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 8.57 (m, 2H, bipy), 8.19 (m, 2H, bipy), 7.92 (m, 2H, bipy), 7.34 (m, 2H, bipy), 6.71 (s_{ancho} , 1H, CH imidazolilo), 6.38 (s_{ancho} , 1H, CH imidazolilo), 4.15 (s, 3H, CH_3 imidazolilo), 2.87 (s, 2H, $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 1.68 (s, 2H, $\text{H}_{\text{anti}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 0.93 (s, 3H, $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).			

Reacción de **5a** con MeOTf . Síntesis de **5b**.

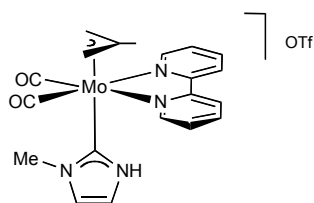


Se añade MeOTf (12.0 μL , 0.113 mmol) a una disolución del compuesto **5a** (50 mg, 0.113 mmol) en tolueno (20 mL) y la mezcla se deja con agitación a temperatura ambiente 30 minutos. El disolvente se evapora a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5 mL y se añade hexano (20 mL), lo que provoca la precipitación de un sólido rojo que se lava con (2×20 mL). La

difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **5b** en CH_2Cl_2 a -20°C dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para la caracterización estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	56 mg (82 %)			
Análisis Elemental (C ₂₂ H ₂₃ F ₃ MoN ₄ O ₅ S)	Calculado	%C 43.43	%H 3.81	%N 9.21
	Encontrado	%C 43.63	%H 3.95	%N 9.08
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1946 , 1864 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 9.01 (m, 2H, bipy), 8.45 (m, 2H, bipy), 8.21 (m, 2H, bipy), 8.67 (m, 2H, bipy), 6.85 (s, 2H, 2×CH Me ₂ -NHC), 3.45 (s, 6H, CH ₃ Me ₂ -NHC), 3.39 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇), 1.94 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇), 0.94 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 225.5 (CO), 186.1 (Mo-C), 154.2, 153.0, 140.2, 126.0, 124.4, 124.2 (bipy y CH Me ₂ -NHC), 88.6 (C ₂ η ³ -C ₄ H ₇), 60.1 (C ₁ y C ₃ η ³ -C ₄ H ₇), 39.0 (2×CH ₃ Me ₂ -NHC), 17.2 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			

Reacción de 5a con HOTf. Síntesis de 5c.



El compuesto **5c** se prepara de manera análoga a la descrita para preparar **5b**, empleando para ello **5a** (50 mg, 0.113 mmol) y HOTf (10 μL, 0.113 mmol).

Rendimiento	53 mg (78 %)			
Análisis Elemental (C ₂₂ H ₂₃ F ₃ MoN ₄ O ₅ S)	Calculado	%C 42.43	%H 3.56	%N 9.42
	Encontrado	%C 42.51	%H 3.62	%N 9.38
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1950 , 1866 (ν _{CO})			

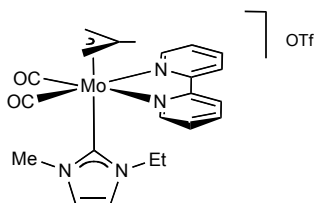
^1H -RMN
(CD_2Cl_2)

δ 10.09 (Sancho, NH), 8.96 (m, 2H, bipy), 8.25 (m, 2H, bipy), 8.12 (m, 2H, bipy), 7.68 (m, 2H, bipy), 6.98 (s, 1H, CH NHC), 6.78 (s, 1H, CH NHC), 3.58 (s, 3H, CH_3 NHC), 3.17 (s, 2H, H_{syn} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 1.90 (s, 2H, H_{anti} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 0.92 (s, 3H, CH_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).

^{13}C -RMN { ^1H }
(CD_2Cl_2)

δ 225.6 (CO), 184.6 (Mo-C), 153.3, 152.7, 139.1, 127.1, 123.4, 122.8, 120.1 (bipy y CH NHC), 88.0 (C_2 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 58.6 (C_1 y C_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 37.8 (CH_3 NHC), 17.7 (CH_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).

Reacción de 5a con EtOTf. Síntesis de 5d.



El compuesto **5d** se prepara de manera análoga a la empleada para preparar **5b**, a partir de **5a** (50 mg, 0.113 mmol) y EtOTf (17 μL , 0.113 mmol).

Rendimiento

59 mg (84 %)

Análisis Elemental
($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{F}_3\text{MoN}_4\text{O}_5\text{S}$)

Calculado %C 44.38 %H 4.05 %N 9.00

Encontrado %C 44.05 %H 3.86 %N 8.69

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})

1947, 1866 (ν_{CO})

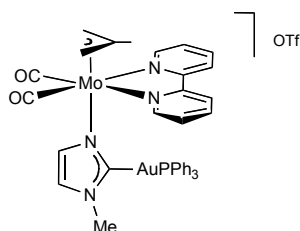
^1H -RMN
(CD_2Cl_2)

δ 8.98 (m, 2H, bipy), 8.53 (m, 2H, bipy), 8.20 (m, 2H, bipy), 7.65 (m, 2H, bipy), 6.91 (s, 1H, CH NHC), 6.87 (s, 1H, CH NHC), 3.91 (q ($J = 7.3$ Hz), 2H CH_2 Et-NHC), 3.40 (s, 3H, CH_3 Me-NHC), 3.36 (s, 2H, H_{syn} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 1.92 (s, 2H, H_{anti} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 0.97 (t ($J = 7.3$ Hz), CH_3 Et-NHC), 0.91 (s, 3H, CH_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).

^{13}C -RMN $\{^1\text{H}\}$
(CD_2Cl_2)

δ 225.2 (CO), 185.3 (Mo-C), 154.2, 152.7, 140.0, 126.2, 124.2 (bipy), 124.4 (CH NHC), 121.3 (CH NHC), 88.6 (C_2 η^3 - C_4H_7), 59.7 (C_1 y C_3 η^3 - C_4H_7), 45.8 (CH_2 Et-NHC), 39.0 (CH_3 Me-NHC), 17.2 (CH_3 η^3 - C_4H_7), 16.1 (CH_3 Et-NHC).

Reacción de 5a con $[\text{AuClPPh}_3]$. Síntesis de 5e.



Se añade $(\text{KNSiMe})_2$ (0.20 mL de una disolución 0.5 M en tolueno) sobre una disolución de **5** (80 mg, 0.084 mmol) en THF a -78°C . Se deja agitar durante 5 min. y transcurrido ese tiempo se añade AuClPPh_3 (41.9 mg, 0.084 mmol). Se agita la mezcla de reacción durante 30 min. Se evapora el disolvente a vacío y el residuo se filtra en CH_2Cl_2 empleando para ello una cánula y presión positiva de nitrógeno.

La disolución resultante se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL y la difusión lenta de hexano (20 mL) da lugar a la formación de cristales.

Rendimiento 81 mg (92 %)

Análisis Elemental
($\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{AuF}_3\text{MoN}_4\text{O}_5\text{SP}$)

Calculado %C 44.50 %H 3.35 %N 5.32

Encontrado %C 44.33 %H 3.31 %N 5.41

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1946, 1860 (ν_{CO})

^1H -RMN
(CD_2Cl_2)

δ 8.78 (m, 2H, bipy), 8.37 (m, 2H, bipy), 8.10 (m, 2H, bipy), 7.69 (m, 15H, PPh_3), 7.17 (m, 2H, bipy), 6.76 (s, 1H, CH NHC), 5.90 (s, 1H, CH NHC), 3.75 (s, 3H CH_3 Me-NHC), 3.00 (s, 2H, H_{syn} η^3 - C_4H_7), 1.62 (s, 2H, H_{anti} η^3 - C_4H_7), 1.03 (s, 3H, CH_3 η^3 - C_4H_7).

$^{13}\text{C-RMN } \{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 225.9 (CO), 189.9 (d ($^2J_{\text{C,P}} = 135.6$ Hz), Au-C), 153.8, 151.8, 139.9, 126.3, 123.8 (bipy), 134.2 (d ($^2J_{\text{C,P}} = 13.6$ Hz), C_o PPh ₃), 132.1 (2×CH NHC), 129.6 (d ($^3J_{\text{C,P}} = 11.1$ Hz), C_m PPh ₃), 129.5 (d ($^1J_{\text{C,P}} = 72.8$ Hz), C_i PPh ₃), 120.7 (C_p PPh ₃), 83.5 (C_2 η^3 -C ₄ H ₇), 56.6 (C_1 y C_3 η^3 -C ₄ H ₇), 36.6 (CH_3 Me-NHC), 18.6 (CH_3 η^3 -C ₄ H ₇).
$^{31}\text{P-RMN } \{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 41.1

Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (6).

Se prepara análogamente a como se ha descrito para **5**, empleando para ello: AgOTf (65 mg, 0.25 mmol), $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2]$ (100 mg, 0.25 mmol) y N-MesIm (47 mg, 0.25 mmol).

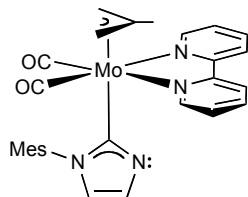
Rendimiento	148 mg (85 %)
Análisis Elemental (C₂₉H₂₉F₃MoN₄O₅S)	Calculado %C 49.90 %H 4.81 %N 8.02
	Encontrado %C 49.67 %H 4.32 %N 8.15
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1954 , 1869 (ν_{CO})
$^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2)	δ 8.93 (m, 2H, bipy), 8.57 (m, 2H, bipy), 8.25 (m, 2H, bipy), 7.68 (m, 2H, bipy), 7.36 (s, 1H, NCHN N-MesIm), 6.95 (s, 2H, N-MesIm), 6.79 (s_{Sancho} , 1H, CH N-MesIm), 6.27 (s_{Sancho} , 1H, CH N-MesIm), 3.16 (s, 2H, H_{syn} η^3 -C ₄ H ₇), 2.30 (s, 3H, CH ₃ N-MesIm), 1.71 (s, 8H, 2×CH ₃ N-MesIm y H_{anti} η^3 -C ₄ H ₇), 1.09 (s, 3H, CH ₃ η^3 -C ₄ H ₇).
$^{13}\text{C-RMN } \{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 227.5 (CO), 156.1, 154.2, 143.2, 131.7, 126.8 (bipy), 142.7, 133.8, 130.3, 129.8 (N-MesIm), 141.4 (NCHN, N-MesIm), 136.9 (CH N-MesIm), 124.9 (CH N-MesIm), 86.5 (C_2 η^3 -C ₄ H ₇), 59.0 (C_1 y C_3 η^3 -C ₄ H ₇), 23.1 (CH ₃ N-MesIm), 21.0 (CH ₃ η^3 -C ₄ H ₇), 19.2 (2×CH ₃ N-MesIm).

Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(\text{N-MesIm})]\text{BAr}'_4$ (6').

A una disolución de $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2]$ (100 mg, 0.025 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) se le añade NaBAr'_4 (221.6 mg, 0.25 mmol), y se agita durante 30 min. La mezcla de reacción se filtra via cánula para eliminar el AgCl formado, a la disolución resultante se le añade N-MesIm (47 mg, 0.25 mmol) y se agita durante 1h. Transcurrido ese tiempo la disolución se concentra a vacío hasta un volumen de 5 mL, la adición de hexano (20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido rojo que se lava con hexano.

Rendimiento	233 mg (66 %)			
Análisis Elemental (C₆₀H₄₁BF₂₄MoN₄O₂)	Calculado	%C 51.01	%H 2.92	%N 3.96
	Encontrado	%C 51.22	%H 3.17	%N 4.23
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1955 , 1863 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 8.94 (m, 2H, bipy), 8.12 (m, 4H, bipy), 7.75 (s, 8H, H_o BAr'_4), 7.64 (m, 2H, bipy), 7.57 (s, 4H, H_p BAr'_4), 7.40 (s, 1H, NCHN N-MesIm), 6.94 (s, 2H, N-MesIm), 7.77 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.20 (s, 1H, CH N-MesIm), 3.14 (s, 2H, H_{syn} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 2.29 (s, 3H, CH_3 N-MesIm), 1.73 (s, 2H, H_{anti} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 1.69 (s, 6H, CH_3 N-MesIm), 1.04 (s, 3H, CH_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 227.1 (CO), 164.1 (q ($J_{\text{C,B}} = 49.8$ Hz), C_i BAr'_4), 155.9, 154.6, 142.6, 131.7, 125.5 (bipy), 142.9, 136.8, 125.5, 124.9 (N-MesIm), 155.9 (NCHN , N-MesIm), 137.2 (C_o BAr'_4), 131.3 (q ($^2J_{\text{C,F}} = 31.5$ Hz), C_m BAr'_4), 126.91 (q ($J_{\text{C,F}} = 272.4$ Hz), CF_3 BAr'_4), 119.9 (C_p BAr'_4), 86.7 (C_2 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 59.0 (C_1 y C_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 23.0 (CH_3 N-MesIm), 20.8 (CH_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 19.04 ($2 \times \text{CH}_3$ N-MesIm).			

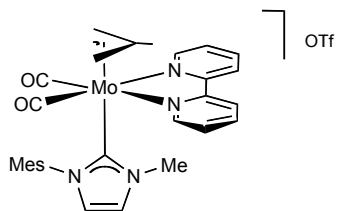
Reacción de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (6**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis del compuesto **6a**.**



El compuesto **6a** se prepara de manera análoga a la descrita para el compuesto **5a**, empleando para ello **6** (50 mg, 0.072 mmol) y $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.17 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.085 mmol).

Rendimiento	32 mg (81 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{MoN}_4\text{O}_2$)	Calculado	%C 61.31	%H 5.14	%N 10.21
	Encontrado	%C 60.99	%H 5.04	%N 10.36
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1931 , 1851 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 8.47 (m, 2H, bipy), 8.16 (m, 2H, bipy), 7.94 (m, 2H, bipy), 7.35 (m, 2H, bipy), 6.89 (s, 2H, Mes-imidazolilo), 6.66 (s, 1H, CH imidazolilo), 6.56 (s, 1H, CH imidazolilo), 2.72 (s, 2H, H_{syn} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 2.34 (s, 3H, CH_3 Mes-imidazolilo), 1.80 (s, 6H, CH_3 Mes-imidazolilo), 1.38 (s, 2H, H_{anti} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 0.80 (s, 3H, CH_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$)			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 231.2 (CO), 184.5 (Mo-C), 156.9, 154.3, 139.3, 130.5, 123.7 (bipy), 141.5, 139.5, 126.9, 126.1 (Mes-imidazolilo), 130.2 (CH imidazolilo), 122.7 (CH imidazolilo), 87.0 (C_2 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 59.2 (C_1 y C_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 23.2 (CH_3 imidazolilo), 20.4 (CH_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 20.3 ($2\times\text{CH}_3$ N-MesIm).			

Reacción de 6a con MeOTf. Síntesis de 6b.



Se prepara de manera análoga a la descrita para el producto **5b**, empleando **6a** (50 mg, 0.091 mmol) y MeOTf (10 μ L, 0.091 mmol).

Rendimiento 54 mg (83 %)

Análisis Elemental
(C₃₀H₃₁F₃MoN₄O₅S)

Calculado %C 50.56 %H 4.38 %N 7.86

Encontrado %C 50.61 %H 4.32 %N 7.79

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1946, 1865 (ν_{CO})

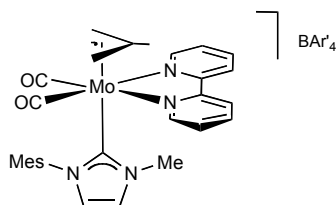
¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

δ 8.32 (m, 2H, bipy), 8.12 (m, 4H, bipy), 7.33 (m, 2H, bipy) 7.19 (s, 1H, CH NHC), 6.76 (s, 2H, Mes-NHC), 6.65 (s, 1H, CH NHC), 3.98 (s, 3H, Me-NHC), 3.02 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇), 2.39 (s, 3H, CH₃ Mes-NHC), 1.64 (s, 2H, H_{anti} η³-C₄H₇), 1.55 (s, 6H, CH₃ Mes-NHC), 0.60 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C-RMN {¹H}
(CD₂Cl₂)

δ 227.6 (CO), 186.7 (Mo-C), 156.1, 155.6, 142.2, 131.7, 125.2 (bipy), 141.5, 136.2, 121.4, 119.9 (Mes-NHC), 128.8 (CH NHC), 121.7 (CH NHC), 90.4 (C₂ η³-C₄H₇), 62.8 (C₁ y C₃ η³-C₄H₇), 23.3 (CH₃ Mes-NHC), 20.3 (CH₃ η³-C₄H₇), 19.1 (2×CH₃ Mes-NHC).

Síntesis de 6b'.

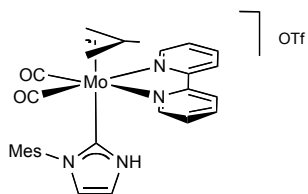


Se añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.17 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.085 mmol) sobre una disolución de **6'** (100 mg, 0.07 mmol) en THF, previamente enfriada a -78°C . Una vez alcanzada temperatura ambiente, se evapora el disolvente a presión reducida, el residuo se redisuelve en CH_2Cl_2 y se le añade MeOTf (8 μL , 0.07 mmol).

Después de 30 min. agitando se filtra empleando una cánula. La disolución resultante se concentra a vacío. La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución del compuesto **6b'** dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	83 mg (83 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{61}\text{H}_{43}\text{BF}_{24}\text{MoN}_4\text{O}_2$)	Calculado	%C 51.35	%H 3.04	%N 3.96
	Encontrado	%C 51.21	%H 2.92	%N 4.08
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1947, 1870 (vco)			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 8.32 (m, 2H, bipy), 8.12 (m, 4H, bipy), 7.75 (s, 8H, H_o BAr' ₄), 7.57 (s, 4H, H_p BAr' ₄), 7.36 (m, 2H, bipy) 7.09 (s, 1H, CH NHC), 6.75 (s, 2H, Mes-NHC), 6.70 (s, 1H, CH NHC), 3.97 (s, 3H, CH_3 me-NHC), 3.02 (s, 2H, H_{syn} η^3 -C ₄ H ₇), 2.36 (s, 3H, CH_3 Mes-NHC), 1.68 (s, 2H, H_{anti} η^3 -C ₄ H ₇), 1.54 (s, 6H, CH_3 Mes-NHC), 0.57 (s, 3H, CH_3 η^3 -C ₄ H ₇).			
^{13}C-RMN {^1H} (CD_2Cl_2)	δ 227.1 (CO), 188.7 (Mo-C), 164.1 (q ($J_{\text{C,B}} = 49.8$ Hz), C _i BAr' ₄), 156.1, 155.6, 142.2, 131.7, 125.2 (bipy), 141.5, 137.2, 121.5, 119.9 (Mes-NHC), 128.8 (CH NHC), 122.7 (CH NHC), 137.2 (C _o BAr' ₄), 131.3 (q ($^2J_{\text{C,F}} = 31.5$ Hz), C _m BAr' ₄), 126.91 (q ($J_{\text{C,F}} = 272.4$ Hz), CF ₃ BAr' ₄), 119.9 (C _p BAr' ₄), 90.6 (C ₂ η^3 -C ₄ H ₇), 62.8 (C ₁ y C ₃ η^3 -C ₄ H ₇), 23.1 (CH ₃ Mes-NHC), 20.1 (CH ₃ η^3 -C ₄ H ₇), 19.1 (2xCH ₃ Mes-NHC).			

Reacción de 6a con HOTf. Síntesis de 6c.



Se prepara de manera análoga a la descrita para el producto **5c**, empleando **6a** (50 mg, 0.091 mmol) y HOTf (8 μ L, 0.091 mmol).

Rendimiento

51 mg (80 %)

Análisis Elemental (C₂₉H₂₉F₃MoN₄O₅S)

Calculado %C 49.90 %H 4.81 %N 8.02

Encontrado %C 49.71 %H 4.62 %N 8.21

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)

1948 , 1870 (ν_{CO})

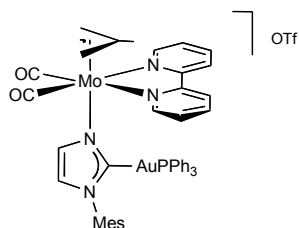
¹H-RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.32 (m, 2H, bipy), 8.11 (m, 4H, bipy), 7.33 (m, 2H, bipy) 7.21 (s, 1H, CH NHC), 6.78 (s, 2H, Mes-NHC), 6.78 (s, 1H, CH NHC), 2.95 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇), 2.34 (s, 3H, CH₃ Mes-NHC), 1.75 (s, 2H, H_{anti} η³-C₄H₇), 1.54 (s, 6H, CH₃ Mes-NHC), 0.68 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C-RMN {¹H} (CD₂Cl₂)

δ 226.9 (CO), 188.2 (Mo-C), 157.6, 155.1, 142.2, 132.7, 125.1 (bipy), 140.5, 136.1, 121.4, 120.0 (Mes-NHC), 128.9 (CH NHC), 120.3 (CH NHC), 90.4 (C₂ η³-C₄H₇), 61.8 (C₁ y C₃ η³-C₄H₇), 23.1 (CH₃ Mes-NHC), 19.7 (CH₃ η³-C₄H₇), 19.6 (2×CH₃ Mes-NHC).

Reacción de 6a con [AuClPPh₃]. Síntesis de 6e.



Se prepara de manera análoga a la descrita para el producto **5e**, empleando **6a** (50 mg, 0.091 mmol) y KN(SiMe₃)₂ (0.22 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.110 mmol) y AuClPPh₃ (45 mg, 0.091 mmol).

Rendimiento 73 mg (84 %)

Análisis Elemental
(C₄₇H₃₃AuF₃MoN₄O₅PS)

Calculado %C 50.44 %H 3.50 %N 5.90

Encontrado %C 50.89 %H 3.65 %N 5.71

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)

1950, 1867 (ν_{CO})

¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

δ 8.86 (m, 2H bipy), 7.98 (m, 2H bipy), 7.91 (m, 2H bipy), 7.45 (m, 15H PPh₃), 7.05 (m, 2H bipy), 6.88 (s, 2H Mes-NHC) 6.65 (m, 1H CH NHC), 6.04 (m, 1H CH NHC), 3.05 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇), 2.25 (s, 3H CH₃ Mes-NHC), 1.67 (s, 6H CH₃ Mes-NHC), 1.55 (s, 2H, H_{anti} η³-C₄H₇), 0.57 (s, 3H CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C-RMN {¹H}
(CD₂Cl₂)

228.1 (CO), 192.0 (d (²J_{C,P}= 126 Hz, C-Au), 155.9, 154.7, 141.7, 141.1, 138.3, 137.9, 132.5, 131.7, 131.0, 128.8, 124.9, 122.6 (bipy y Mes-NHC), 136.4 (d (J_{C,P}= 14 Hz), PPh₃), 134.4 (d (J_{C,P}= 2 Hz), PPh₃), 131.7 (d (J_{C,P}= 11 Hz), PPh₃), 86.1 (C₂ η³-C₄H₇), 59.2 (C₁ y C₃ η³-C₄H₇), 23.2, 21.2 (CH₃ Mes-NHC y CH₃ η³-C₄H₇), 19.6 (2× CH₃ Mes-NHC).

³¹P-RMN {¹H}
(CD₂Cl₂)

δ 41.1

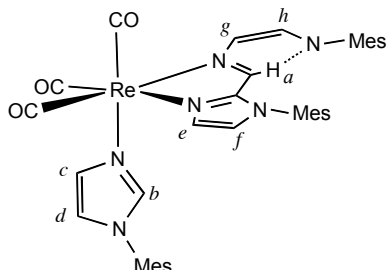
Síntesis de los compuestos incluidos en el Capítulo 2

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_3]\text{OTf}$ (7).

A una disolución de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_5]$ (100 mg, 0.21 mmol) en tolueno, se le añade N-MesIm (129 mg, 0.69 mmol) y la mezcla se calienta a la temperatura de reflujo del tolueno durante 5 horas. El disolvente se evapora a vacío, el sólido blanco resultante se lava con hexano (2×20 mL), con dietileter (2×20 mL), y se seca a presión reducida.

Rendimiento	169 mg (83 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_6\text{ReS}$)	Calculado	%C 49.12	%H 4.33	%N 8.59
	Encontrado	%C 49.26	%H 4.12	%N 8.67
IR (THF, cm^{-1})	2025, 1910 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 7.75 (s, 3H, NCHN N-MesIm), 7.19 (s, 3H, CH N-MesIm), 7.07 (s, 6H, N-MesIm), 7.06 (s, 3H, CH N-MesIm), 2.38 (s, 9H, CH_3 N-MesIm), 2.01 (s, 18H, $2 \times \text{CH}_3$ N-MesIm).			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 194.6 (CO), 141.2 (NCHN, N-MesIm), 140.7, 131.4, 129.5, 123.5 (N-MesIm), 134.5, 130.1 (CH, N-MesIm), 20.8 (CH_3 , N-MesIm), 17.1 ($2 \times \text{CH}_3$, N-MesIm).			

Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_3]\text{OTf}$ (**7**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis de **7a**.

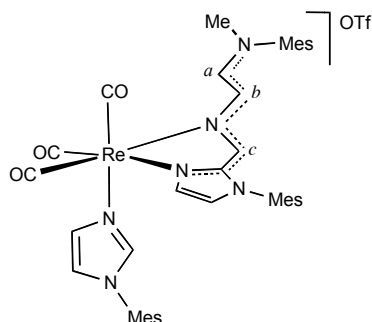


A una disolución del compuesto **7** (52 mg, 0.05 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.12 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.06 mmol). El color de la disolución cambia instantáneamente de incoloro a rojo. El disolvente se evapora a presión reducida, el residuo se extrae con tolueno (20 mL) y se filtra utilizando una cánula. La disolución resultante se concentra

hasta un volumen aproximado de 5 mL y la adición de hexano (20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido rojo que se seca a vacío.

Rendimiento	33 mg (80 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{37}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{O}_3\text{Re}$)	Calculado	%C 56.57	%H 4.99	%N 10.15
	Encontrado	%C 56.41	%H 5.08	%N 10.23
IR (THF, cm^{-1})	2015, 1904, 1895 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 9.29 (s, 1H, H_a), 7.65 (s, 1H, H_b), 7.32 (d ($J=3.5$ Hz), 1H, H_g), 7.28 (s, 1H, H_e), 7.12 (s, 1H, H_c), 7.01, 6.90 (s, 1H cada uno, Mes), 6.99, 6.76 (s, 2H cada uno, Mes), 6.85 (s, 1H, H_d), 6.66 (s, 1H, H_f), 6.37 (d ($J=3.5$ Hz), 1H, H_h), 2.34, 2.31, 2.21, 2.98, 1.94, 1.83, 1.74 (s, 3H cada uno, CH_3 Mes), 1.92 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$ Mes).			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 199.0, 198.0, 195.1 (CO), 159.2, 152.9, 151.3, 139.9, 139.7, 139.3, 137.4, 135.7, 135.4, 134.9, 132.5, 130.5, 129.8, 129.3, 129.1, 128.9, 128.8, 128.6, 128.4, 128.1, 127.7, 121.3, 120.1, 118.7, 116.3 (N-MesIm), 20.8, 20.7, 20.3, 18.5 17.3, 17.2, 17.1 (CH_3 , N-MesIm), 17.0 ($2\times\text{CH}_3$, N-MesIm).			

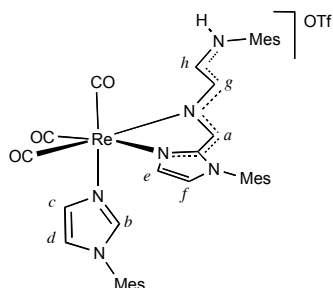
Reacción del compuesto 7a con MeOTf. Síntesis de 7b.



A una disolución del compuesto **7a** (40 mg, 0.05 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL), se le añade MeOTf (6 μL , 0.06 mmol), apreciándose instantaneamente un significativo cambio de color de rojo a amarillo. El disolvente se evapora a presión reducida y el sólido amarillo así obtenido se lava con hexano (2×20 mL). El compuesto **7b** se obtiene como un sólido amarillo que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	36 mg (72 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{F}_3\text{O}_6\text{ReS}$)	Calculado	%C 49.64	%H 4.47	%N 8.47
	Encontrado	%C 49.32	%H 4.81	%N 8.31
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2028, 1919 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	<p>δ 8.06 (d ($J= 10.7$ Hz), 1H, H_b), 7.73, 7.58, 7.29, 7.13, 7.10 (s, 1H cada uno, CH N-MeIm), 7.06 (s, 2H, Mes), 6.92 (s, 2H, Mes), 6.83 (s, 1H, H_c), 5.91 (d ($J= 10.7$ Hz), 1H, H_a), 3.40 (s, 3H, N-CH_3), 2.39 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ N-MesIm), 2.31, 2.22, 2.10, 2.08, 2.01 (s, 3H cada uno, CH_3 N-MesIm), 1.91 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ N-MesIm).</p>			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	<p>δ 197.0, 194.1, 191.0 (CO), 150.9, 147.9, 141.2, 140.7, 140.0, 138.8, 136.6, 135.0, 134.7, 134.4, 134.2, 134.1, 133.9, 130.3, 130.1, 129.9, 129.7, 129.6, 129.4, 125.0, 122.9, 117.3 (N-MesIm), 43.4 (N-CH_3), 20.8 ($2 \times \text{CH}_3$, N-MesIm), 20.7, 14.5 (CH_3, N-MesIm), 17.1 ($2 \times \text{CH}_3$, N-MesIm), 17.0 ($2 \times \text{CH}_3$ y CH_3, N-MesIm).</p>			

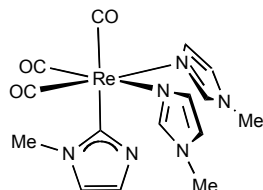
Reacción de 7a con HOTf. Síntesis del compuesto 7c.



Se prepara análogamente a como se ha descrito para la síntesis del compuesto **7b**, partiendo de **7a** (40 mg, 0.05 mmol) y HOTf (5 μ L, 0.05 mmol). La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada de **7c** en CH_2Cl_2 (5 mL) a -20°C , dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para la determinación de la estructura mediante difracción de rayos X.

Rendimiento	33 mg (67 %)			
Análisis Elemental (C₄₀H₄₂F₃N₆O₆ReS)	Calculado	%C 49.12	%H 4.33	%N 8.59
	Encontrado	%C 49.26	%H 4.12	%N 8.67
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2032, 1928 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 7.93 (Sancho, 1H, NH), 7.65 (s, 1H, H _b), 7.56 (Sancho, 1H, H _h), 7.49 (s, 1H, H _a), 7.14 (s, 1H, H _a), 7.08 (s, 1H, H _e), 7.06, 7.02 (s, 2H cada uno, Mes), 6.99 (s, 1H, H _f), 6.95 (s, 1H, H _d), 6.95 (s, 2H, Mes), 6.86 (Sancho, 1H, H _g), 2.35 (Sancho, 6H, 2×CH ₃ N-MesIm), 2.27, 2.21, 2.03, 2.01, 1.88, 1.87 (s, 3H cada uno, CH ₃ N-MesIm).			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 196.3, 194.4, 190.9 (CO), 150.1, 143.3, 141.1, 140.5, 140.1, 135.5, 135.0, 134.9, 134.6, 134.5, 134.4, 134.1, 130.8, 130.3, 129.9, 129.6, 129.6, 129.4, 129.3, 128.7, 122.7, 122.5 (N-MesIm), 20.7 (2×CH ₃ , N-MesIm), 20.8 (CH ₃ , N-MesIm), 17.8, 17.0, 16.9 (6×CH ₃ , N-MesIm).			

Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-Melm})_3]\text{OTf}$ (**8**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis de **8a**.

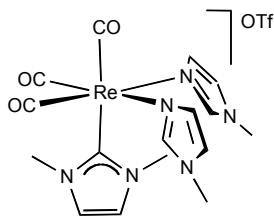


Se añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.22 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.11 mmol) a una disolución de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Melm})_3]\text{OTf}$ (**8**) (60 mg, 0.09 mmol) en THF (20 mL) a -78°C . Se espera que la disolución llegue a temperatura ambiente y se deja agitar durante 1 hora aproximadamente. La disolución naranja resultante se evapora a vacío, el residuo se redisuelve en CH_2Cl_2 (30

mL), se filtra empleando una cánula y el disolvente se evapora a presión reducida. La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada de **8a** en THF (5 mL) a -20°C dio lugar a la formación de cristales naranjas, uno de los cuales fue utilizado para la determinación de la estructura mediante difracción de rayos X.

Rendimiento	31 mg (67 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{O}_3\text{Re}$)	Calculado	%C 34.95	%H 3.32	%N 16.30
	Encontrado	%C 35.12	%H 3.38	%N 16.02
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1999, 1878 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 8.38 (s, 2H, NCHN N-Melm), 7.14 (s, 2H, CH N-Melm), 6.96 (s, 1H, CH Imidazolilo), 6.94 (s, 1H, CH Imidazolilo), 6.80 (s, 2H, CH N-Melm), 3.78 (s, 3H, CH_3 Imidazolilo), 3.65 (s, 6H, CH_3 N-Melm).			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 202.1 (2CO), 199.3 (CO), 182.4 (Re-C), 144.98 (NCHN, N-Melm), 135.4, (CH, N-Melm), 129.9 (CH, Imidazolilo), 122.9 (CH, N-Melm), 122.8, (CH, Imidazolilo), 38.9 (CH_3 , Imidazolilo), 36.7 (CH_3 , N-Melm).			

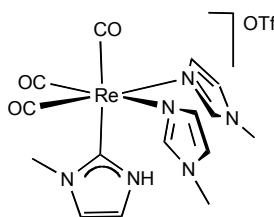
Reacción de 8a con MeOTf. Síntesis de 8b.



A una disolución del compuesto **8a** (30 mg, 0.06 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL), se le añade MeOTf (7.00 µL, 0.06 mmol) a. El color de la disolución cambia inmediatamente de naranja a amarillo. El disolvente se evapora a presión reducida hasta un volumen de 5 mL. La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre la disolución anterior a -20 °C da lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	23 mg (55 %)			
Análisis Elemental (C ₁₇ H ₂₀ F ₃ N ₆ O ₆ ReS)	Calculado	%C 30.04	%H 2.97	%N 12.37
	Encontrado	%C 29.89	%H 3.02	%N 11.99
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2019, 1912, 1895 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 7.88 (s, 2H, NCHN N-MeIm), 7.31 (Sancho, 2H, CH N-MeIm), 7.08 (s, 2H, CH NHC), 6.97 (Sancho, 2H, CH N-MeIm), 3.76 (s, 6H, CH ₃ N-MeIm), 3.41 (s, 6H, CH ₃ NHC).			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 197.8 (2CO), 197.4 (CO), 181.2 (Re-C), 144.6 (NCHN, N-MeIm), 135.1 (CH, N-MeIm) 126.2 (CH, N-MeIm), 124.1 (CH, NHC), 40.9 (CH ₃ , N-MeIm), 36.9 (CH ₃ , NHC).			

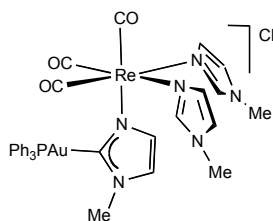
Reacción de 8a con HOTf. Síntesis de 8c.



El procedimiento es análogo al descrito para la síntesis de **8b**, partiendo del compuesto **8a** (30 mg, 0.06 mmol) y HOTf (6 µL, 0.06 mmol). El compuesto **8c** se obtiene como cristales de color naranja, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural del compuesto por difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	24 mg (67 %)			
Análisis Elemental (C ₁₆ H ₁₈ F ₃ N ₆ O ₆ ReS)	Calculado	%C 28.88	%H 2.73	%N 12.62
	Encontrado	%C 28.41	%H 2.93	%N 12.59
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2018, 1912, 1892 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 10.59 (sanco, 1H, NH), 7.50 (s, 2H, NCHN N-MeIm), 7.16 (m, 1H, CH NHC), 7.03 (s, 2H, CH N-MeIm), 7.02 (m, 1H, CH NHC), 6.99 (s, 2H, CH N-MeIm), 3.99 (s, 3H, CH ₃ NHC), 3.76 (s, 6H, CH ₃ N-MeIm).			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 196.6 (2CO), 195.6 (CO), 178.7 (Re-C), 147.7 (NCHN, N-MeIm), 132.7 (CH, N-MeIm) 122.4 (CH, N-MeIm), 122.1 (CH, NHC), 119.6 (CH, NHC), 39.0 (CH ₃ , NHC), 34.5 (CH ₃ , N-MeIm).			

Reacción de 8a con [AuCl(PPh₃)]. Síntesis de 8d.



Se añade [AuCl(PPh₃)] (29 mg, 0.06 mmol) a una disolución del compuesto **8a** (30 mg, 0.06 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) y se deja 30 min. agitando a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo el disolvente se evapora hasta un volumen aproximado de 5 mL, y la adición de hexano (20mL) provoca la precipitación de un sólido amarillo pálido, que se lava con hexano (2 × 10 mL) y se seca a vacío. La difusión

lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada de **8d** en CH₂Cl₂ (5 mL) a temperatura ambiente da lugar a la formación de cristales de color naranja. Uno de los mismos resultó de la calidad adecuada para llevar a cabo la determinación estructural por difracción de rayos X.

Rendimiento	39 mg (67 %)			
Análisis Elemental (C ₃₀ H ₃₅ AuClN ₆ O ₃ PRe)	Calculado	%C 36.87	%H 3.61	%N 8.60
	Encontrado	%C 36.95	%H 3.82	%N 8.31
IR (THF, cm ⁻¹)	2017, 1892 (ν _{CO})			

¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 8.32 (s, 2H, NCHN N-MeIm), 7.54 (m, 15H, Ph), 6.97 (s, 1H, CH NHC), 6.95 (s, 2H, CH N-MeIm), 6.89 (s, 2H, CH N-MeIm), 6.34 (s, 1H, CH NHC), 3.92 (s, 3H, CH ₃ Me-NHC), 3.81 (s, 6H, CH ₃ N-MeIm).
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 196.9 (2CO), 196.1 (CO), 194.0 (d (<i>J</i> _{C-P} =135.6 Hz), Au-C)), 141.5 (CH, N-MeIm), 134.2 (d (<i>J</i> _{C-P} =13.7 Hz, <i>C</i> _o PPh ₃), 131.7 (s ancho, 2CH, NHC), 131.3 (CH, N-MeIm), 130.1 (d (<i>J</i> _{C-P} =73 Hz), <i>C</i> _i PPh ₃), 129.2 (d (<i>J</i> _{C-P} =11.2 Hz), <i>C</i> _m PPh ₃), 121.8 (CH, N-MeIm), 121.13 (<i>C</i> _p PPh ₃), 36.2 (CH ₃ , Me-NHC), 34.6 (CH ₃ , 2N-MeIm).
³¹P-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 41.3

Síntesis de [Re(CO)₃(N-MeIm)₂(N-MesIm)]BAR'₄ (9).

Una mezcla de [ReBr(CO)₅] (120 mg, 0.30 mmol) y N-MeIm (52 µL, 0.66 mmol) se calienta a reflujo en tolueno durante 1 hora. La disolución se evapora a sequedad, obteniendo el compuesto [ReBr(CO)₃(N-MeIm)₂] como un sólido blanco, que se lava con hexano (2 × 10 mL), con dietil eter (2 × 10 mL), y se seca a presión reducida. A una disolución de [ReBr(CO)₃(N-MeIm)₂] (143 mg, 0.28 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade AgOTf (86 mg, 0.33 mmol) y la mezcla se agita en ausencia de luz durante 2 h. Transcurrido este tiempo la disolución se filtra para eliminar el AgBr formado, y la disolución incolora resultante se evapora a sequedad obteniendo el complejo [Re(OTf)(CO)₃(N-MeIm)₂] como un sólido blanco. Una disolución de [Re(OTf)(CO)₃(N-MeIm)₂] (140 mg, 0.24 mmol), NaBAR'₄ (213 mg, 0.24 mmol) y N-MesIm (45 mg, 0.24 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se agita a temperatura ambiente durante 2 h. A continuación se filtra utilizando una cánula y presión de nitrógeno y el disolvente se evapora a vacío. El producto **9** se obtiene como un sólido blanco, que se lava con hexano (2 × 10 mL).

Rendimiento	326 mg (74 %)			
Análisis Elemental C₅₅H₃₈BF₂₄N₆O₃Re	Calculado	%C 44.52	%H 2.58	%N 5.66
	Encontrado	%C 44.28	%H 2.74	%N 5.41
IR (THF, cm ⁻¹)	2026, 1909 (vco)			

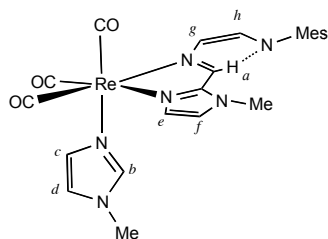
^1H -RMN
(CD_2Cl_2)

δ 7.74 (s, 8H, H_o BAr'_4), 7.62 (s, 2H, NCHN N-MeIm), 7.57 (s, 4H, H_p BAr'_4), 7.48 (s, 1H, NCHN N-MesIm) 7.08 (m, 1H, CH N-MesIm), 7.05 (m, 1H, CH N-MesIm), 7.02 (s, 2H, N-MesIm), 6.99 (m, 2H, CH N-MeIm), 6.71 (m, 2H, CH N-MeIm), 3.72 (s, 6H, CH_3 N-MeIm), 2.33 (s, 3H, CH_3 N-MesIm), 1.97 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ N-MesIm).

^{13}C -RMN $\{^1\text{H}\}$
(CD_2Cl_2)

δ 197.4 (2CO), 196.9 (CO), 164.1 (q ($^1J_{\text{C,B}} = 49.8$ Hz), C_i BAr'_4), 143.5 (NCHN , N-MeIm), 143.3 (NCHN , N-MesIm), 143.1, 133.8, 132.6, 125.1 (Mes), 137.1 (C_o BAr'_4), 136.8, 133.0 (CH N-MesIm), 132.3, 131.9 (CH N-MeIm), 131.2 (q ($^2J_{\text{C,F}} = 37.1$ Hz), C_m BAr'_4), 127.1 (q ($^1J_{\text{C,F}} = 291.2$ Hz), CF_3 BAr'_4), 119.8 (C_p BAr'_4), 37.1 ($2 \times \text{CH}_3$, N-MeIm), 23.1 (CH_3 , N-MesIm), 19.4 ($2 \times \text{CH}_3$, N-MesIm).

Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{N-MesIm})]\text{BAr}'_4$ (9**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis de **9a**.**



A una disolución del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{N-MesIm})]\text{BAr}'_4$ (**9**) (70 mg, 0.05 mmol) en THF (20 mL) a -78°C , se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.11 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.06 mmol) observándose un cambio de color instantáneo de incoloro a rojo. El disolvente se evapora a presión reducida, el residuo se extrae con tolueno, se filtra utilizando una cánula y presión de nitrógeno y el disolvente se evapora a

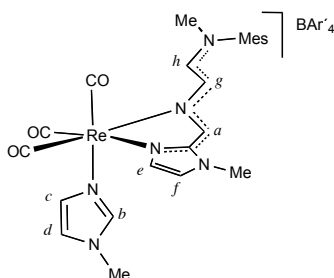
vacío. La difusión lenta de hexano sobre una disolución de **9a** en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente dio lugar a la formación de cristales de color rojo, uno de los cuales se empleó para la determinación de la estructura mediante difracción de rayos X.

Rendimiento	22 mg (72 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_3\text{Re}$)	Calculado	%C 44.58	%H 4.07	%N 13.59
	Encontrado	%C 44.31	%H 4.22	%N 13.34
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2013, 1901 (ν_{CO})			

¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

9.88 (s, 1H, H_a), 7.42 (s, 1H, H_b), 7.37 (s, ancho, 1H, H_h), 7.04 (s, 1H, H_e), 6.96 (s, 1H, H_c), 6.86 (s, 2H, N-MesIm), 6.82 (s, 1H, H_d), 6.63 (s, 1H, H_f), 6.37 (s, ancho, 1H, H_g), 3.63, 3.51 (s, 3H cada uno, CH₃ N-MeIm), 2.25 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 2.19 (s, 6H, 2×CH₃ N-MesIm).

Reacción de 9a con MeOTf. Síntesis del compuesto 9b.



A una disolución del compuesto **9** (50 mg, 0.034 mmol) en THF (20 mL) a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.08 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.040 mmol), observándose un cambio de color instantáneamente de rojo a amarillo. El disolvente se evapora a vacío, el residuo se extrae con tolueno (20 mL) y se filtra utilizando una cánula y presión de nitrógeno. Se añade MeOTf (4 μL, 0.034 mmol) y la mezcla se deja agitando a temperatura ambiente 30 min. La

disolución naranja así obtenida se lleva a sequedad evaporando el disolvente a vacío y el sólido resultante se lava con hexano (2 × 20 mL).

Rendimiento 30 mg (60 %)

Análisis Elemental
(C₅₆H₄₀F₂₄BN₆O₃Re)

Calculado %C 44.90 %H 2.69 %N 5.61

Encontrado %C 44.81 %H 2.91 %N 5.83

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2028, 1919 (vco)

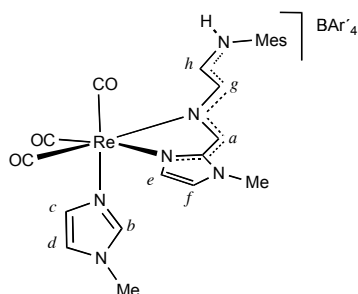
¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

δ 8.01 (d (*J*= 10.7 Hz), 1H, H_g), 7.74 (m, 8H, H_o BAr'₄), 7.58 (m, 4H, H_p BAr'₄), 7.40 (s, 1H, H_b), 7.25 (s, 1H, H_c), 7.11 (s, 1H, H_d), 7.03 (s, 1H, H_a), 7.00 (s, 2H, Mes), 6.80 (s, 1H, H_e), 6.64 (s, 1H, H_f), 6.00 (d (*J*= 10.7 Hz), 1H, H_h), 3.74, 3.59, 3.39 (s, 3H cada uno, CH₃), 2.31 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 2.22 (s, 6H, 2×CH₃ N-MesIm).

^{13}C -RMN $\{^1\text{H}\}$
(CD_2Cl_2)

δ 197.0, 194.2, 191.0 (CO), 161.7 (q ($^1J_{\text{C,B}} = 49.9$ Hz), C_i BAr'₄), 134.8 (C_o BAr'₄), 128.9 (q ($^2J_{\text{C,F}} = 28.8$ Hz), C_m BAr'₄), 124.6 (q ($^1J_{\text{C,F}} = 272.5$ Hz), CF_3 BAr'₄), 117.5 (C_p BAr'₄), 150.6, 147.6, 139.3, 138.8, 136.7, 134.1, 133.8, 130.2, 130.1, 129.8, 124.9, 122.2, 117.2 (N-MeIm y N-MesIm), 43.3, 34.5, 34.4 (CH_3), 20.6 ($2 \times \text{CH}_3$, N-MesIm), 17.0 (CH_3 , N-MesIm).

Reacción de 9a con HOTf. Síntesis del compuesto 9c.



Se prepara análogamente a como se ha descrito para **9b**, partiendo de **9** (50 mg, 0.033 mmol), $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.08 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.040 mmol) y HOTf (3 μL , 0.033 mmol). La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada de **9c** en THF a -20°C dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para la determinación de la estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento

37 mg (73 %)

Análisis Elemental
($\text{C}_{55}\text{H}_{38}\text{BF}_{24}\text{N}_6\text{O}_3\text{Re}$)

Calculado %C 44.52 %H 2.58 %N 5.66

Encontrado %C 44.28 %H 2.74 %N 5.41

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})

2031, 1929, 1912 (ν_{CO})

^1H -RMN
(CD_2Cl_2)

δ 8.01 (dd ($J = 11.1$, $J = 7.7$ Hz), 1H, H_h), 7.89 (s, 1H, H_a), 7.76 (m, 8H, H_o BAr'₄), 7.60 (m, 4H, H_p BAr'₄), 7.46 (d ($J = 1.1$ Hz), 1H, H_e), 7.29 (s, 1H, H_b), 7.08 (d ($J = 1.1$ Hz), 1H, H_f), 7.03 (s, 2H, Mes), 6.83 (m, 1H, H_c), 6.44 (m, 1H, H_d), 6.38 (d ($J = 11.1$ Hz), 1H, H_g), 6.11 (d ($J = 7.7$ Hz), 1H, NH), 3.72, 3.61 (s, 3H cada uno, CH_3 N-MeIm), 2.33 (s, 3H, CH_3 N-MesIm), 2.30 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ N-MesIm).

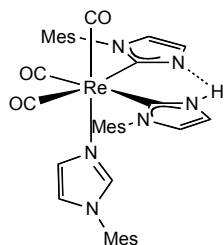
$^{13}\text{C-RMN } \{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 196.4, 194.0, 190.6 (CO), 161.8 (q ($^1J_{\text{C,B}} = 49.9$ Hz), C_i BAr' ₄), 134.8 (C_o BAr' ₄), 129.4 (q ($^2J_{\text{C,F}} = 31.5$ Hz), C_m BAr' ₄), 124.7 (q ($^1J_{\text{C,F}} = 272.0$ Hz), CF_3 BAr' ₄), 117.5 (C_p BAr' ₄), 150.2, 143.2, 139.4, 138.1, 136.5, 132.7, 130.6, 129.5, 129.6, 129.2, 125.5, 122.3, 118.4 (N-MeIm y N-MesIm), 34.5, 34.4 (CH_3 , N-MeIm), 20.6 (CH_3 , N-MesIm), 17.7 ($2 \times \text{CH}_3$, N-MesIm).
---	---

Síntesis de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_2]$ (**10**).

Una mezcla de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ (120 mg, 0.300 mmol) y N-MesIm (123 mg, 0.660 mmol) se calienta a reflujo durante 1 hora. La disolución se evapora a sequedad obteniendo un sólido blanco que se lava con hexano (2×10 mL) y Et_2O (2×10 mL). El compuesto $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_2]$ así obtenido se disuelve en CH_2Cl_2 (20 mL), se añade AgOTf (77 mg, 0.300 mmol) y se deja agitar en ausencia de luz durante 2 horas. Transcurrido ese tiempo, la suspensión se filtra, para eliminar el AgBr formado, y la disolución incolora resultante se evapora a presión reducida obteniendo el compuesto **10** como un sólido blanco, que se lava con hexano (2×10 mL).

Rendimiento	209 mg (88 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{ReS}$)	Calculado	%C 42.47	%H 3.56	%N 7.07
	Encontrado	%C 42.61	%H 3.85	%N 6.92
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2033, 1925, 1897 (ν_{CO})			
$^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2)	δ 7.75 (s, 2H, NCHN $2 \times$ N-MesIm), 7.28 (Sancho, 2H, CH $2 \times$ N-MesIm), 7.02 (s, 4H, $2 \times$ N-MesIm), 6.99 (Sancho, 2H, CH $2 \times$ N-MesIm), 2.35 (s, 6H, CH_3 $2 \times$ N-MesIm), 1.99 (s, 6H, CH_3 $2 \times$ N-MesIm), 1.93 (s, 6H, CH_3 $2 \times$ N-MesIm).			
$^{13}\text{C-RMN } \{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 194.7 (2CO), 194.6 (CO), 140.2 (NCHN, N-MesIm), 140.1, 134.8, 134.7, 131.9 (N-MesIm), 130.3 (CH, N-MesIm), 129.3, 129.2 (N-MesIm), 121.9 (CH N-MesIm), 20.7 ($2 \times \text{CH}_3$, N-MesIm), 17.0 ($4 \times \text{CH}_3$, N-MesIm).			

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C-MesIm})_2(\text{N-MesIm})]$ (**10a**).

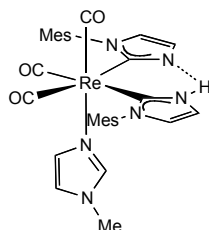


A una disolución de **10** (50 mg, 0.070 mmol) y N-MesIm (13 mg, 0.070 mmol) en THF (20 mL) a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.150 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.075 mmol). Una vez que la mezcla de reacción llega a temperatura ambiente, el disolvente se evapora a presión reducida, el residuo resultante se redissuelve en tolueno (20 mL), y se filtra utilizando para ello una cánula y presión positiva de N_2 . Se evapora el disolvente a vacío y el residuo se redissuelve en 5 mL de CH_2Cl_2 , la difusión

lenta de hexano (20 mL) da lugar a la formación de cristales incoloros, uno de los cuales se empleó para la determinación de la estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	48 mg (86 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{O}_3\text{Re}$)	Calculado	%C 56.57	%H 4.99	%N 10.15
	Encontrado	%C 56.82	%H 5.32	%N 9.87
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1995, 1872 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 7.72 (s, 1H, NCHN N-MesIm), 7.29 (Sancho, 2H, $2\times\text{C-MesIm}$), 7.15 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.01 (Sancho, 2H, CH $2\times\text{C-MesIm}$), 6.97 (s, 2H, $2\times\text{C-MesIm}$), 6.88 (Sancho, 2H CH $2\times\text{C-MesIm}$), 6.84 (s, 2H, N-MesIm), 6.68 (s, 1H, CH N-MesIm), 2.36 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$ N-MesIm), 2.32 (s, 3H, CH_3 N-MesIm), 2.03 (s, 6H, CH_3 $2\times\text{C-MesIm}$), 1.80 (s, 6H, CH_3 $2\times\text{C-MesIm}$), 1.53 (s, 6H, $2\times\text{C-MesIm}$).			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 198.5 (2CO), 194.3 (CO), 180.7 ($2\times\text{Re-C}$), 143.3, 140.9, 139.4, 138.2, 138.0, 136.7, 136.3 134.8, 132.7, 129.0, 128.6, 128.3, 121.9, 121.3, 120.3 (N-MesIm y C-MesIm), 20.7 ($2\times\text{CH}_3$, N-MesIm), 17.7 (CH_3 , $2\times\text{C-MesIm}$), 17.6 (CH_3 , N-MesIm), 17.3 (CH_3 , $2\times\text{C-MesIm}$), 17.0 (CH_3 , $2\times\text{C-MesIm}$).			

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C-MesIm})_2(\text{N-MeIm})]$ (**10b**).



El compuesto **10b** se prepara de manera análoga al compuesto **10a**, partiendo de **10** (58 mg, 0.070 mmol), N-MeIm (6 μL , 0.080 mmol) y $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.160 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.080 mmol). La difusión lenta de hexano (15 mL) sobre una disolución concentrada de **10b** en CH_2Cl_2 (3-5 mL) dio lugar a la formación de cristales incoloros, uno de los cuales se empleó para la determinación de la estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	36 mg (68 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{O}_3\text{Re}$)	Calculado	%C 51.54	%H 4.46	%N 11.61
	Encontrado	%C 51.84	%H 4.53	%N 11.83
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1994, 1874 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 7.44 (s, 1H, NCHN N-MeIm), 7.30 (d ($J=1.4$ Hz), 2H, CH 2 \times C-MesIm), 6.96 (s, 2H, 2 \times C-MesIm), 6.88 (Sancho, 1H, CH N-MeIm), 6.85 (s, 2H, 2 \times C-MesIm), 6.83 (d ($J=1.4$ Hz), 2H, CH 2 \times C-MesIm), 6.64 (Sancho, 1H, CH N-MeIm), 3.55 (s, 3H, CH ₃ N-MeIm), 2.30 (s, 6H, CH ₃ 2 \times C-MesIm), 1.98 (s, 6H, CH ₃ 2 \times C-MesIm), 1.28 (s, 6H, CH ₃ 2 \times C-MesIm).			
^{13}C-RMN {^1H} (CD_2Cl_2)	δ 196.6 (CO), 194.5 (2CO), 176.6 (2 \times Re-C), 142.2 (NCHN, N-MeIm), 138.1, 137.9, 136.8, 136.1, 128.6, 128.3 (2 \times C-MesIm), 132.9 (CH, N-MeIm), 121.8 (CH, 2 \times C-MesIm), 121.3 (CH, 2 \times C-MesIm), 120.3 (CH, N-MeIm), 34.0 (CH ₃ , N-MeIm), 20.8 (CH ₃ , 2 \times C-MesIm), 17.7 (CH ₃ , 2 \times C-MesIm), 16.6 (CH ₃ , 2 \times C-MesIm).			

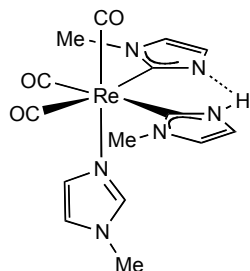
Síntesis de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2]$ (**11**).

El compuesto **11** se prepara de manera análoga al compuesto **10**, partiendo de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ (110 mg, 0.270 mmol), N-MeIm (44 μL , 0.660 mmol) y AgOTf (69 mg, 0.270 mmol).

Rendimiento	130 mg (83 %)
--------------------	---------------

Análisis Elemental (C ₁₂ H ₁₂ F ₃ N ₄ O ₆ ReS)	Calculado	%C 24.70	%H 2.07	%N 9.60
	Encontrado	%C 25.01	%H 1.85	%N 9.66
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2032, 1923, 1896 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 7.68 (s, 2H, NCHN 2×N-MeIm), 7.01 (Sancho, 2H, CH 2×N-MeIm), 6.95 (Sancho, 2H, CH 2×N-MeIm), 3.73 (s, 6H, CH ₃ 2×N-MeIm).			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 195.0 (2CO), 194.6 (CO), 140.1 (NCHN, N-MeIm), 130.2, 121.6 (CH, N-MeIm), 34.6 (CH ₃ , N-MeIm).			

Síntesis de [Re(CO)₃(C-MeIm)₂(N-MeIm)] (11a).



A una disolución de **11** (50 mg, 0.080 mmol) y N-MeIm (7 μL, 0.090 mmol) en THF (20 mL) a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.180 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.090 mmol). Una vez que la mezcla de reacción llega a temperatura ambiente, el disolvente se evapora a presión reducida, el residuo resultante se redissuelve en tolueno (20 mL) y se filtra utilizando para ello una cánula y presión positiva de N₂. Se evapora el disolvente a vacío hasta un volumen aproximado de 5 mL y la adición de hexano (15 mL) da lugar a la precipitación de un sólido blanco que se lava con hexano (2 × 10 mL) y Et₂O (2 × 10 mL).

Rendimiento	31 mg (73 %)			
Análisis Elemental (C ₁₅ H ₁₇ N ₆ O ₃ Re)	Calculado	%C 34.95	%H 3.32	%N 16.30
	Encontrado	%C 35.12	%H 3.36	%N 15.95
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1994, 1881 (ν _{CO})			

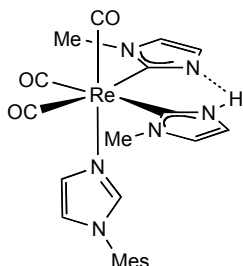
^1H -RMN
(CD_2Cl_2)

δ 8.95 (Sancho, 1H, NH), 7.58 (s, 1H, NCHN N-MeIm), 6.99 (d (J = 1.4 Hz), 2H, CH 2 \times C-MeIm), 6.95 (d (J = 1.4 Hz), 2H, CH 2 \times C-MeIm), 6.83 (d (J = 1.4 Hz), 1H, CH N-MeIm), 6.73 (d (J = 1.4 Hz), 1H, CH N-MeIm), 3.87 (s, 6H, CH₃ 2 \times C-MeIm), 3.62 (s, 3H, CH₃ N-MeIm).

^{13}C -RMN { ^1H }
(CD_2Cl_2)

δ 199.6 (CO), 198.6 (2CO), 177.0 (2 \times Re-C), 142.4 (NCHN, N-MeIm), 133.8 (CH, N-MeIm), 121.8 (CH, 2 \times C-MeIm), 121.1 (CH, 2 \times C-MeIm), 120.4 (CH, N-MeIm), 37.3 (CH₃, 2 \times C-MeIm), 34.1 (CH₃, N-MeIm).

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C-MeIm})_2(\text{N-MesIm})]$ (**11b**).



El compuesto **11b** se prepara de manera análoga al compuesto **11a**, partiendo de **11** (65 mg, 0.110 mmol), N-MesIm (22 mg, 0.120 mmol) y $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.250 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.125 mmol). El producto **11b** se obtiene como un sólido blanco microcristalino.

Rendimiento

61 mg (88 %)

Análisis Elemental
($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_3\text{Re}$)

Calculado %C 44.58 %H 4.07 %N 13.56

Encontrado %C 44.92 %H 4.51 %N 13.52

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})

1994, 1883 (ν_{CO})

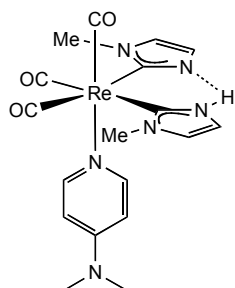
^1H -RMN
(CD_2Cl_2)

δ 7.39 (s, 1H, NCHN N-MesIm), 6.99 (Sancho, 2H, CH 2 \times C-MeIm), 6.97 (Sancho, 2H, N-MesIm), 6.96 (Sancho, 1H, CH N-MesIm), 6.93 (Sancho, 2H, CH 2 \times C-MeIm), 6.74 (Sancho, 1H, CH N-MesIm), 3.86 (s, 6H, CH₃ 2 \times C-MeIm), 2.34 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 1.99 (s, 6H, CH₃ N-MesIm).

$^{13}\text{C-RMN } \{^1\text{H}\}$
(CD_2Cl_2)

δ 199.7 (CO), 198.7 (2CO), 177.1 ($2\times\text{Re-C}$), 142.9 (NCHN N-MesIm), 142.6, 139.5, 129.0, 120.4 (N-MesIm), 135.0 (CH, N-MesIm), 133.8 (CH, N-MesIm), 121.8 (CH, $2\times\text{C-MeIm}$), 120.8 (CH, $2\times\text{C-MeIm}$), 37.2 (CH_3 , $2\times\text{C-MeIm}$), 20.7 (CH_3 , N-MesIm), 17.0 ($2\times\text{CH}_3$, N-MesIm).

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C-MeIm})_2(\text{DMAP})]$ (**11c**).



El compuesto **11c** se prepara de manera análoga al compuesto **11a**, partiendo de **11** (50 mg, 0.090 mmol), dimetilaminopiridina (DMAP) (11 mg, 0.100 mmol) y $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.190 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.095 mmol). El producto **11c** se obtiene como un sólido blanco microcristalino.

Rendimiento 38 mg (79 %)

Análisis Elemental
($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_3\text{Re}$)

Calculado %C 38.91 %H 3.81 %N 15.13

Encontrado %C 39.22 %H 3.96 %N 14.81

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1993, 1881 (ν_{CO})

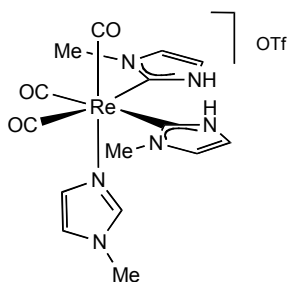
$^1\text{H-RMN}$
(CD_2Cl_2)

δ 7.64 (m, 2H, CH DMAP), 6.95 (Sancho, 2H, CH $2\times\text{C-MeIm}$), 6.93 (Sancho, 2H, CH $2\times\text{C-MeIm}$), 6.21 (m, 2H, CH DMAP), 3.82 (s, 6H, CH_3 $2\times\text{C-MeIm}$), 2.97 (s, 6H, $2\times\text{CH}_3$ DMAP).

$^{13}\text{C-RMN } \{^1\text{H}\}$
(CD_2Cl_2)

δ 200.4 (CO), 199.5 (2CO), 179.4 ($2\times\text{Re-C}$), 155.4 (C_o , DMAP), 153.9 (C_p , DMAP), 122.4 (CH $2\times\text{C-MeIm}$), 121.3 (CH $2\times\text{C-MeIm}$), 107.1 (C_m , DMAP), 39.3 (CH_3 , DMAP), 37.6 (CH_3 $2\times\text{C-MeIm}$).

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-Melm})(\text{NH-NHC})_2]\text{OTf}$ (**12**).



rayos X de monocristal.

Se añade HOTf (10 μL , 0.100 mmol) sobre una disolución de **11a** (50 mg, 0.090 mmol) en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, y mezcla de reacción se agita durante 5 minutos. La disolución se evapora a vacío y el sólido amarillo resultante se lava con hexano ($2 \times 10 \text{ mL}$) y Et_2O ($2 \times 10 \text{ mL}$). La difusión lenta de hexano sobre na disolución concentrada de **12a** en CH_2Cl_2 a -20°C dio lugar a la formación de cristales incoloros, uno de los cuales se empleó para la determinación de la estructura mediante difracción de

Rendimiento	47 mg (73 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_6\text{ReS}$)	Calculado	%C 28.87	%H 2.72	%N 12.62
	Encontrado	%C 29.12	%H 2.91	%N 12.35
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2012, 1913, 1886 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 10.56 (Sancho, 2H, NH), 7.38 (s, 1H, NCHN N-Melm), 7.08 (m, 2H, CH $2\times\text{NHC}$), 6.99 (s, 1H, CH N-Melm), 6.98 (m, 2H, CH $2\times\text{NHC}$), 6.85 (s, 1H, CH N-Melm), 3.91 (s, 6H, CH_3 $2\times\text{NHC}$), 3.75 (s, 3H, CH_3 N-Melm).			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 198.0 (CO), 195.6 (2CO), 175.0 ($2\times\text{Re-C}$), 143.3 (NCHN N-Melm), 133.7 (CH N-Melm), 122.9 (CH N-Melm), 122.4 (CH $2\times\text{NHC}$), 119.2 (CH $2\times\text{NHC}$), 39.2 (CH_3 $2\times\text{NHC}$), 34.5 (CH_3 N-Melm).			

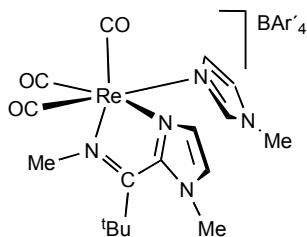
Síntesis de los compuestos incluidos en el Capítulo 3

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{NC}^t\text{Bu})]\text{BAR}'_4$ (13).

A una disolución de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2]$ (11) (60 mg, 0.100 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) se le añade un equivalente de NaBAR'_4 (91 mg, 0.100 mmol), y después de 5 min. se añade un equivalente de NC^tBu (0.012 mL, 0.110 mmol). La mezcla se deja agitando durante dos horas a temperatura ambiente. Concluido ese tiempo el crudo de reacción se filtra utilizando una cánula y presión positiva de N_2 para eliminar el NaOTf formado. La disolución resultante se concentra hasta aproximadamente 5 mL, se le añade hexano (20 mL) lo que provoca la precipitación de un sólido amarillo, que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento	126 mg (89 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{47}\text{H}_{33}\text{BF}_{24}\text{N}_5\text{O}_3\text{Re}$)	Calculado	%C 41.24	%H 2.43	%N 5.12
	Encontrado	%C 41.62	%H 2.61	%N 4.97
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2034, 1924 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 7.74 (<i>Sancho</i> , 8H, H_o BAR'_4), 7.58 (<i>Sancho</i> , 6H, H_p BAR'_4 + NCHN 2N-MeIm), 6.98 (m, 2H, CH 2N-MeIm), 6.80 (m, 2H, CH 2N-MeIm), 3.70 (s, 6H, 2 CH_3), 1.44 (s, 9H, ^tBu)			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 192.6 (CO), 192.1 (2CO), 161.7 (q ($J=49.8$ Hz), C_i BAR'_4), 140.9 (NCHN , N-MeIm), 134.8 (s, C_o BAR'_4), 129.8 (CH N-MeIm), 128.8 (q ($J=29.7$ Hz), C_m BAR'_4), 129.7 (NC^tBu) 124.6 (q ($J=272.5$ Hz), CF_3), 122.6 (CH N-MeIm), 117.5 (s, C_p BAR'_4), 34.6 (CH_3 N-MeIm), 29.8 ($\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 27.4 (CH_3 ^tBu)			

Reacción de **13** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior reacción con MeOTf . Síntesis de **13b**.

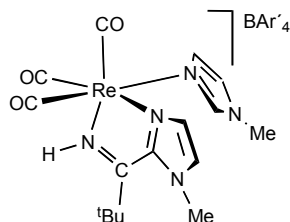


A una disolución del compuesto **13** (80 mg, 0.06 mmol) en THF, se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.14 mL, de una disolución 0.5M en tolueno, 0.07 mmol). El color de la disolución cambia instantáneamente de incoloro a amarillo. El disolvente se evapora a presión reducida y sobre el residuo sólido se añade una disolución de MeOTf (0.007 mL, 0.06 mmol) en tolueno (20 mL). La mezcla de reacción se deja agitar 10 min., y a continuación se filtra utilizando

una cánula y presión positiva de N_2 , el tolueno se evapora a vacío y el sólido resultante se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida

Rendimiento	62 mg (74 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{BF}_{24}\text{N}_5\text{O}_3\text{Re}$)	Calculado	%C 41.69	%H 2.55	%N 5.06
	Encontrado	%C 42.01	%H 2.63	%N 4.81
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2032, 1920 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 7.75 (<i>Sancho</i> , 8H, H_o BAR'4), 7.60 (<i>Sancho</i> , 4H, H_p BAR'4), 7.55 (s, 1H, CH N-MeIm), 7.48 (s, 1H, CH N-MeIm), 7.20 (s, 1H, CH N-MeIm), 6.98 (s, 1H, CH N-MeIm), 6.58 (s, 1H, CH N-MeIm), 4.13 (s, 3H, CH_3), 4.05 (s, 3H, CH_3), 3.74 (s, 3H, CH_3), 1.43 (s, 9H, ^tBu).			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 195.9 (2CO), 195.2 (CO), 178.3 (C_{imina}), 161.6 (q ($J= 50.0$ Hz), C_i BAR'4), 153.9 (NCN, N-MeIm), 140.0 (CH, N-MeIm), 134.8 (C_o BAR'4), 131.5 (CH N-MeIm), 128.8 (q ($J= 29.7$ Hz), C_m BAR'4), 128.5 (CH, N-MeIm), 128.3 (CH, N-MeIm), 124.6 (q ($J= 272.4$ Hz), CF_3), 122.8 (CH N-MeIm), 117.5 (C_p BAR'4), 51.4 (CH_3 , N- CH_3), 40.3 (CH_3 N-MeIm), 39.8 (CH_3 N-MeIm), 34.7 ($\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 29.3 (CH_3 ^tBu)			

Reacción de **13** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior reacción con HOTf. Síntesis de **13c**.



A una disolución del compuesto **13** (70 mg, 0.05 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78°C , se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.12 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.06 mmol), observando que el color de la disolución cambia instantáneamente de incoloro a amarillo. El disolvente se evapora a presión reducida, el residuo se redissuelve en CH_2Cl_2 (20 mL) y se añade HOTf

(0.005 mL, 0.05 mmol). La disolución resultante se filtra utilizando una cánula y presión positiva de N_2 y se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL. La adición de hexano (20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido amarillo que se lava con hexano (2×15 mL) y seca a vacío.

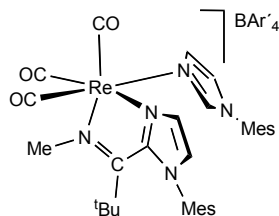
Rendimiento	51 mg (74 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{47}\text{H}_{33}\text{BF}_{24}\text{N}_5\text{O}_3\text{Re}$)	Calculado	%C 41.24	%H 2.43	%N 5.12
	Encontrado	%C 41.33	%H 2.62	%N 5.01
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2031, 1925 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 10.09 (<i>Sancho</i> , NH), 7.72 (<i>Sancho</i> , 8H, H_o BAR'_4), 7.62 (<i>Sancho</i> , 5H, H_p BAR'_4 + NCHN N-MeIm), 7.40 (s, 1H, CH N-MeIm), 7.30 (s, 1H, CH N-MeIm), 6.82 (s, 1H, CH N-MeIm), 6.30 (s, 1H, CH N-MeIm), 4.16 (s, 3H, CH_3), 3.63 (s, 3H, CH_3), 1.46 (s, 9H, tBu)			
^{13}C-RMN {^1H} (CD_2Cl_2)	δ 195.9 (2CO), 195.2 (CO), 182.2 (C_{imina}), 161.7 (q ($J=50.0$ Hz), C_i BAR'_4), 147.5 (NCN, N-MeIm), 140.2 (CH, N-MeIm), 134.8 (s, C_o BAR'_4), 132.2 (CH N-MeIm); 130.6 (CH, N-MeIm), 128.8 (q ($J=29.7$ Hz), C_m BAR'_4), 128.1 (CH, N-MeIm), 124.6 (q ($J=272.4$ Hz), CF_3), 122.5 (CH N-MeIm), 117.5 (s, C_p BAR'_4), 40.5 (CH_3 N-MeIm), 39.2 (CH_3 , N-MeIm), 34.5 (s, $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 27.7 (s, CH_3 tBu)			

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_2(\text{NC}^t\text{Bu})]\text{BAr}'_4$ (**14**)

Se prepara análogamente a como se ha descrito para la síntesis del compuesto **13**, partiendo de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_2]$ (100 mg, 0.13 mmol), NaBAr'_4 (112 mg, 0.13 mmol) y NC^tBu (0.012 mL, 0.13 mmol). El compuesto **14** se obtiene como un sólido blanco que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida

Rendimiento	178 mg (86 %)
Análisis Elemental ($\text{C}_{64}\text{H}_{49}\text{N}_5\text{F}_{24}\text{BO}_3\text{Re}$)	Calculado %C 48.37 %H 3.11 %N 4.41
	Encontrado %C 48.52 %H 3.40 %N 4.09
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2039, 1932 (ν_{CO})
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 7.73 (<i>Sancho</i> , 8H, H_o BAr'_4), 7.70 (m, 2H, NCHN 2N-MesIm), 7.57 (<i>Sancho</i> , 4H, H_p BAr'_4), 7.12 (m, 2H, CH 2N-MesIm), 7.08 (m, 2H, CH 2N-MesIm), 7.05 (<i>Sancho</i> , 4H 2Mes), 2.36 (s, 6H, 2CH_3), 2.00 (s, 6H, 2CH_3), 1.97 (s, 6H, 2CH_3), 1.49 (s, 9H, ^tBu)
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 190.7 (CO), 190.3 (2CO), 161.7 (q ($J = 49.8$ Hz), C_i BAr'_4), 141.8 (s, NCHN , N-MesIm), 140.9 (Mes), 134.8 (s, C_o BAr'_4), 134.3 (Mes), 131.9 (CH N-MesIm), 131.1 (Mes), 101.1 (NC^tBu), 129.5 (Mes), 128.8 (q ($J = 29.7$ Hz), C_m BAr'_4), 124.6 (q ($J = 272.5$ Hz), CF_3); 123.4 (CH N-MesIm), 117.4 (s, C_p BAr'_4), 30.1 (4CH_3 Mes), 29.6 ($\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 20.7 (2CH_3 Mes), 16.9 (CH_3 ^tBu)

Reacción de **14** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior reacción con MeOTf . Síntesis de **14b**.



Se prepara análogamente a como se ha descrito para la síntesis del compuesto **13b**, partiendo de **14** (65 mg, 0.04 mmol), $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.10 mL de una disolución 0.05M en tolueno 0.05 mmol) y MeOTf (6 μL , 0.05 mmol). El compuesto **14b** se obtiene como un sólido amarillo que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento 66 mg (42 %)

Análisis Elemental
($\text{C}_{65}\text{H}_{51}\text{BF}_{24}\text{N}_5\text{O}_3\text{Re}$)

Calculado %C 48.70 %H 3.21 %N 4.37

Encontrado %C 49.02 %H 3.51 %N 4.08

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})

2032, 1931 (ν_{CO})

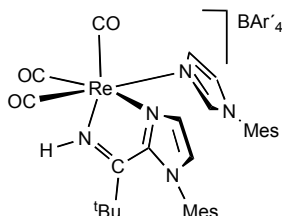
^1H -RMN
(CD_2Cl_2)

δ 7.85 (s, 1H, NCHN N-MesIm), 7.78 (*Sancho*, 8H, H_o BAr'_4), 7.71, (s, 1H, CH N-MesIm), 7.61 (*Sancho*, 4H, H_p BAr'_4), 7.26 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.20 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.13 (*Sancho*, 2H, N-MesIm), 7.07 (s, 2H, N-MesIm), 6.78 (s, 1H, CH N-MesIm), 4.21 (s, 3H N-Me), 2.39 (s, 3H, CH_3 N-MesIm), 2.37 (s, 3H, CH_3 N-MesIm), 2.17 (s, 3H, CH_3 N-MesIm), 2.00 (s, 6H, 2CH_3 N-MesIm), 1.83 (s, 3H, CH_3 N-MesIm), 1.09 (s, 9H, ^tBu).

^{13}C -RMN $\{^1\text{H}\}$
(CD_2Cl_2)

δ 195.8 (CO), 195.6 (CO), 190.0 (CO), 183.6 (*Cimina*), 161.7 (q ($J = 50.0$ Hz), C_i BAr'_4), 148.7 (NCN, N-MeIm), 142.5 (N-MesIm), 140.6 (N-MesIm), 140.4 (N-MesIm), 135.3 (N-MesIm), 134.8 (s, C_o BAr'_4), 134.5 (N-MesIm), 134.3 (N-MesIm), 133.2 (N-MesIm), 132.2 (N-MesIm), 130.4 (N-MesIm), 130.0 (N-MesIm), 129.6 (N-MesIm), 129.2 (N-MesIm), 129.1 (N-MesIm), 128.8 (q ($J = 29.7$ Hz), C_m BAr'_4), 128.7 (N-MesIm), 124.6 (q ($J = 272.4$ Hz), CF_3), 123.4 (N-MesIm), 117.4 (s, C_p BAr'_4), 51.7 (N- CH_3), 40.1 (s, $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$), 28.5 (s, CH_3 ^tBu), 26.8 (2CH_3 N-MesIm), 20.7 (CH_3 N-MesIm), 20.6 (CH_3 N-MesIm), 18.1 (CH_3 N-MesIm), 17.2 (CH_3 N-MesIm)

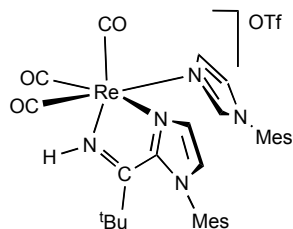
Reacción de 14 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior reacción con HOTf. Síntesis de 14c.



Se prepara análogamente a como se ha descrito para la síntesis del compuesto **13c**, partiendo de **14** (70 mg, 0.05 mmol), $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.12 mL, 0.06 mmol) y HOTf (0.005 mL, 0.05 mmol).

Rendimiento	53 mg (76 %)			
Análisis Elemental (C₆₄H₄₉BF₂₄N₅O₃Re)	Calculado	%C 48.37	%H 3.11	%N 4.41
	Encontrado	%C 48.92	%H 3.92	%N 4.12
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2032, 1926 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	<p>δ 10.32 (<i>Sancho</i>, NH), 7.84 (s, 1H, NCHN N-MesIm), 7.76 (<i>Sancho</i>, 8H, H_o BAr'₄), 7.62, (s, 1H, CH N-MesIm), 7.60 (<i>Sancho</i>, 4H, H_p BAr'₄), 7.26 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.14 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.06 (s, 1H, Mes), 7.04 (s, 2H, N-MesIm), 7.00 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.77 (s, 1H, CH N-MesIm), 2.39 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 2.36 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 2.06 (s, 6H, 2CH₃ N-MesIm), 1.91 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 1.77 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 1.08 (s, 9H, ^tBu)</p>			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	<p>δ 195.8 (CO), 195.1 (CO), 188.4 (CO), 183.5 (<i>Cimina</i>), 161.7 (q (<i>J</i>= 50.0 Hz), C_i BAr'₄), 148.7 (NCN, N-MeIm), 142.5 (N-MesIm), 140.8 (N-MesIm), 140.6 (N-MesIm), 135.3 (N-MesIm), 134.8 (C_o BAr'₄), 134.4 (N-MesIm), 134.3 (N-MesIm), 133.2 (N-MesIm), 132.8 (N-MesIm), 131.1 (N-MesIm), 130.4 (N-MesIm), 130.5 (N-MesIm), 130.1 (N-MesIm), 129.5 (N-MesIm), 128.8 (q (<i>J</i>= 29.7 Hz), C_m BAr'₄), 128.7 (N-MesIm), 124.6 (q (<i>J</i>= 272.4 Hz), CF₃), 123.0 (N-MesIm), 117.4 (C_p BAr'₄), 40.6 (C-(CH₃)₃), 26.8 (CH₃ ^tBu), 20.8 (CH₃ N-MesIm), 20.7 (CH₃ N-MesIm), 17.5 (CH₃ N-MesIm), 17.4 (CH₃ N-MesIm), 16.9 (2CH₃ N-MesIm)</p>			

Reacción de **14** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior reacción con HOTf. Síntesis de **14c'**.



A una disolución del compuesto **14** (100 mg, 0.063 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78°C , se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.15 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.075 mmol). Una vez alcanzada la temperatura ambiente se evapora el disolvente a presión reducida, el residuo se redissuelve en CH_2Cl_2 (20 mL) y se filtra empleando una cánula.

Se añade HOTf (6 μL , 0.063 mmol) y se deja con agitación a temperatura ambiente 30 min. La difusión lenta de hexano (15 mL) sobre una disolución concentrada de **14c'** en CH_2Cl_2 (20 mL) dio lugar a la formación de cristales amarillos, uno de los cuales fue empleado para la determinación de la estructura por difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	36 mg (65 %)
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2031, 1915 (ν_{CO})
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 11.08 (<i>s</i> , 1H, NCHN N-MesIm), 7.93 (<i>s</i> , 1H, CH N-MesIm), 7.86 (<i>s</i> , 1H, CH N-MesIm), 7.23 (<i>s</i> , 1H, CH N-MesIm), 7.14 (<i>s</i> , 1H, CH N-MesIm), 7.05 (<i>s</i> , 3H, N-MesIm + CH N-MesIm), 6.96 (<i>s</i> , 1H, N-MesIm), 6.92 (<i>s</i> , 1H, N-MesIm), 2.41 (<i>s</i> , 3H, CH_3 N-MesIm), 2.37 (<i>s</i> , 3H, CH_3 N-MesIm), 2.09 (<i>s</i> , 3H, CH_3 N-MesIm), 1.94 (<i>s</i> , 6H, 2CH_3 N-MesIm), 1.72 (<i>s</i> , 3H, CH_3 N-MesIm), 1.09 (<i>s</i> , 9H, tBu).

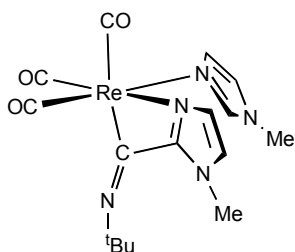
Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-Melm})_2(\text{CN}^t\text{Bu})]\text{BAr}'_4$ (**15**).

Se prepara análogamente a como se ha descrito para la síntesis del compuesto **13**, partiendo de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2]$ (**11**) (100 mg, 0.170 mmol), NaBAr'_4 (152 mg, 0.170 mmol) y CN^tBu (0.020 mL, 0.170 mmol). El compuesto **15** se obtiene como un sólido blanco que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	202 mg (86 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{47}\text{H}_{33}\text{BF}_{24}\text{N}_5\text{O}_3\text{Re}$)	Calculado	%C 41.24	%H 2.43	%N 5.12
	Encontrado	%C 41.02	%H 2.58	%N 5.01

IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2186 (ν _{CN}), 2035, 1952, 1930 (ν _{CO})
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 7.76 (<i>Sancho</i> , 8H, H _o BAr' ₄), 7.60 (<i>Sancho</i> , 4H, H _p BAr' ₄), 7.57 (s, 2H, NCHN 2N-MeIm), 6.96 (s, 2H, CH 2N-MeIm), 6.85 (s, 2H, CH 2N-MeIm), 3.72 (s, 6H, 2 CH ₃ 2N-MeIm), 1.57 (s, 9H, ^t Bu).
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 190.8 (CO), 190.5 (2CO), 161.7 (q (<i>J</i> = 49.9 Hz), C _i BAr' ₄), 141.7 (NCHN, N-MeIm), 134.8 (C _o BAr' ₄), 131.9 (CH N-MeIm), 128.8 (q (<i>J</i> = 34.5 Hz), C _m BAr' ₄), 124.6 (q (<i>J</i> = 272.3 Hz), CF ₃), 122.8 (CH N-MeIm), 117.5 (C _p BAr' ₄), 59.2 (C-(CH ₃) ₃), 34.6 (CH ₃ N-MeIm), 30.0 (CH ₃ ^t Bu)

Reacción de 15 con KN(SiMe₃)₂. Síntesis de 15a.



A una disolución del compuesto **15** (65 mg, 0.050 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.12 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.06 mmol). El color de la disolución cambia instantáneamente de incoloro a amarillo. El disolvente se evapora a presión reducida, el residuo se extrae con CH₂Cl₂ (20 mL) y se filtra utilizando una cánula. La disolución resultante se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL y la adición de hexano (20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido amarillo, que se decanta, se lava con hexano (2×10 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	22 mg (85 %)			
Análisis Elemental (C ₁₆ H ₂₀ N ₅ O ₃ Re)	Calculado	%C 37.20	%H 3.90	%N 13.56
	Encontrado	%C 37.61	%H 4.12	%N 13.21
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2001, 1891, 1874 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 7.46 (s, 1H, NCHN N-MeIm), 7.01 (s, 1H, CH N-MeIm), 6.89 (s, 1H, CH N-MeIm), 6.79 (s, 1H, CH N-MeIm), 6.56 (s, 1H, CH N-MeIm), 3.99 (s, 3H, CH ₃ N-MeIm), 3.65 (s, 3H, CH ₃ N-MeIm), 1.31 (s, 9H, ^t Bu).			

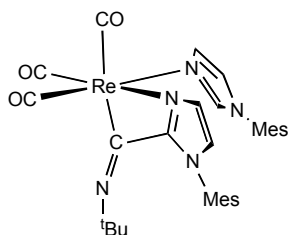
$^{13}\text{C-RMN } \{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 201.8 (CO), 200.6 (CO), 198.9 (CO), 195.4 (C=N), 164.0 (NCN), 141.0, 131.8, 126.1, 121.0, 120.8 (CH, N-MesIm), 57.3 (C-(CH ₃) ₃), 34.7 (CH ₃ N-MesIm), 34.2 (CH ₃ N-MesIm), 29.7 (CH ₃ ^t Bu)
---	---

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_2(\text{CN}^t\text{Bu})]\text{BAR}'_4$ (**16**).

Se prepara análogamente a como se ha descrito para la síntesis del compuesto **13**, partiendo de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_2]$ (**10**) (100 mg, 0.130 mmol), NaBAR'₄ (112 mg, 0.13 mmol) y CN^tBu (0.015 mL, 0.13 mmol). El compuesto **16** se obtiene como un sólido blanco que se lava con hexano (2 × 20 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento	287 mg (76 %)			
Análisis Elemental (C₆₄H₄₉BF₂₄N₅O₃Re)	Calculado	%C 48.37	%H 3.11	%N 4.41
	Encontrado	%C 48.78	%H 3.50	%N 4.91
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2186 (ν_{CN}), 2037, 1955, 1934 (ν_{CO})			
$^1\text{H-RMN}$ (CD_2Cl_2)	δ 7.76 (<i>Sancho</i> , 8H, H _o BAR' ₄), 7.69 (s, 2H, NCHN 2N-MesIm), 7.59 (<i>sancho</i> , 4H, H _p BAR' ₄), 7.13 (s, 2H, CH 2N-MesIm), 7.09 (s, 2H, CH 2N-MesIm), 7.06 (s, 4H, 2 N-MesIm), 2.36 (s, 6H, 2 CH ₃ N-MesIm), 1.99 (s, 6H, 2 CH ₃ N-MesIm), 1.96 (s, 6H, 2 CH ₃ N-MesIm), 1.59 (s, 9H, ^t Bu).			
$^{13}\text{C-RMN } \{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 190.7 (CO), 190.3 (2CO), 161.8 (q (J = 49.9 Hz), C _i BAR' ₄), 141.8 (N-MesIm), 140.9 (N-MesIm), 134.8 (s, C _o BAR' ₄), 134.3 (N-MesIm), 131.9 (N-MesIm), 131.1 (N-MesIm), 129.5 (N-MesIm), 128.8 (q (J = 34.5 Hz), C _m BAR' ₄), 124.6 (q (J = 272.3 Hz), CF ₃), 123.4 (N-MesIm), 117.5 (C _p BAR' ₄), 59.4 (C-(CH ₃) ₃), 30.1 (4CH ₃ N-MesIm), 20.7 (2CH ₃ N-MesIm), 16.9 (CH ₃ ^t Bu).			

Reacción de 16 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis de 16a.



Se prepara análogamente a como se ha descrito para la síntesis del compuesto **15a**, partiendo de **16** (85 mg, 0.050 mmol) y $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.12 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.060 mmol). La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada de **16a** CH_2Cl_2 (5 mL) dio lugar a la formación de cristales amarillos, uno de los cuales fue empleado para la determinación estructural por difracción de rayos X de monocristal.

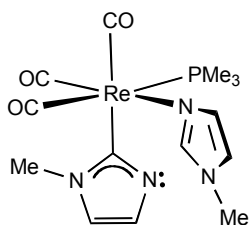
Rendimiento	27 mg (75 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_5\text{O}_3\text{Re}$)	Calculado	%C 53.02	%H 5.01	%N 9.66
	Encontrado	%C 53.17	%H 5.32	%N 9.31
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2001, 1891, 1874 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 7.58 (s, 1H, NCHN N-MesIm), 7.20 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.19 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.99 (s, 2H, N-MesIm), 6.91 (s, 1H, CH, N-MesIm), 6.85 (s, 1H, CH, N-MesIm), 6.81 (s, 1H, CH, N-MesIm), 6.50 (s, 1H, CH, N-MesIm), 2.35 (s, 3H, CH_3 N-MesIm), 2.33 (s, 3H, CH_3 N-MesIm), 1.99 (s, 3H, CH_3 N-MesIm), 1.90 (s, 6H, CH_3 N-MesIm), 1.79 (s, 3H, CH_3 N-MesIm), 1.08 (s, 9H, ^tBu).			
^{13}C-RMN {^1H} (CD_2Cl_2)	δ 201.9 (CO), 200.6 (CO), 199.0 (CO), 191.4 (C=N), 164.6 (NCN), 141.1, 139.9, 138.1, 137.4, 135.4, 135.1, 133.5, 132.3, 132.0, 129.1, 128.4, 128.0, 126.6, 121.2, 120.6, 120.1 (16C, N-MesIm), 56.9 (C-(CH_3) ₃), 29.4 (CH_3 ^tBu), 20.7, 20.6, 17.5, 17.4, 17.0, 16.9 (6 CH_3 N-MesIm).			

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-Melm})_2(\text{PMe}_3)]\text{BAR}'_4$ (17).

A una disolución de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-Melm})_2]$ (**11**) (60 mg, 0.100 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) se le añade NaBAR'_4 (89 mg, 0.10 mmol) y PMe_3 (9 μL , 0.010 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 1 h., se filtra empleando para ello una cánula y se evapora el disolvente a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5 mL. La adición de hexano (20 mL) provoca la precipitación de un sólido blanco que se lava con hexano (2×10 mL).

Rendimiento	106 mg (77 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{BF}_{24}\text{N}_4\text{O}_3\text{PRe}$)	Calculado	%C 40.22	%H 2.42	%N 4.08
	Encontrado	%C 40.58	%H 2.65	%N 3.96
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2034, 1938, 1912 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 7.94 (s, 8H, H_o BAR'_4), 7.62 (s, 2H, NCHN 2N-Melm), 7.59 (s, 4H, H_p BAR'_4), 7.00 (m, 2H, CH 2N-Melm), 6.79 (m, 2H, CH 2N-Melm), 3.74 (s, 6H, CH_3 2N-Melm), 1.43 (d ($J=8.5$ Hz) 9H, PMe_3).			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 193.3 (2CO), 190.3 (d ($J_{\text{CP}}=67.7$ Hz) CO), 141.9 (CH N-Melm), 131.8 (CH N-Melm), 122.9 (2 CH N-Melm), 161.8 (q ($J=49.9$ Hz), C_i BAR'_4), 134.8 (C_o BAR'_4), 128.8 (q ($J=34.5$ Hz), C_m BAR'_4), 124.6 (q ($J=272.3$ Hz), CF_3), 117.5 (C_p BAR'_4), 34.6 (CH_3 2-NMelm), 15.3 (d ($J_{\text{CP}}=30.5$ Hz), PMe_3).			
^{31}P-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 32.2.			

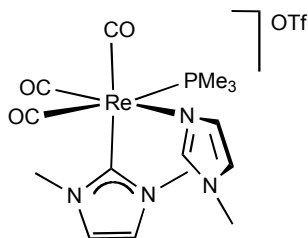
Reacción de 17 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis de 17a.



A una disolución de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PMe}_3)]\text{BAr}'_4$ (**17**) (100 mg, 0.073 mmol) en THF (20 mL) a -78°C se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.17 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.085 mmol). Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo se redissuelve en CH_2Cl_2 (20 mL) y se filtra empleando para ello una cánula y presión positiva de nitrógeno. La disolución se concentra a vacío y la adición de hexano (15 mL) provoca la precipitación de un sólido, que se lava con hexano (2×10 mL).

Rendimiento	27 mg (73 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{PRe}$)	Calculado	%C 33.00	%H 3.96	%N 10.99
	Encontrado	%C 33.23	%H 4.09	%N 11.08
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1999, 1899, 1877 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 8.63 (s, 1H, NCHN N-MeIm), 7.29 (s, 1H, CH N-MeIm), 6.96 (s, 2H, CH imidazolilo), 6.83 (s, 1H, CH N-MeIm), 3.80 (s, 3H, CH_3), 3.62 (s, 3H, CH_3), 1.34 (d ($J_{\text{HP}} = 6.9$ Hz), 9H, PMe_3).			
^{13}C-RMN {^1H} (CD_2Cl_2)	δ 197.6 (d ($J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz), CO), 196.4 (d ($J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz), CO), 196.3 (d ($J_{\text{CP}} = 108.1$ Hz), CO), 171.9 (d ($J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz), Re-C), 143.2, 134.3, 121.6, 120.9, 120.6 (CH N-MeIm y imidazolilo), 30.1, 34.4 (2 CH_3), 15.5 (d ($J_{\text{CP}} = 29.9$ Hz), PMe_3).			
^{31}P-RMN {^1H} (CD_2Cl_2)	δ -29.7.			

Reacción de 17a con MeOTf. Síntesis de 17b.



A una disolución de **17a** (50 mg, 0.098 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) se le añade MeOTf (11 μL , 0.098 mmol). Transcurridos 5 min. se evapora el disolvente a presión reducida. La difusión lenta de hexano (15 mL) sobre una disolución concentrada de **17b** en CH_2Cl_2 (5 mL) dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales fue empleado para la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento 49 mg (74 %)

Análisis Elemental
($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{PReS}$)

Calculado %C 28.53 %H 3.44 %N 8.32

Encontrado %C 28.59 %H 3.62 %N 8.06

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 2028, 1935, 1914 (ν_{CO})

^1H -RMN
(CD_2Cl_2)

δ 7.80 (s, 1H, NCHN N-MeIm), 7.17 (Sancho, 2H, CH NHC), 7.10 (s, 1H, CH N-MeIm), 6.88 (s, 1H, CH N-MeIm) 3.87 (s, 3H, CH_3 N-MeIm), 3.61 (s, 6H, 2 CH_3 NHC), 1.53 (d (J_{HP} = 8.1 Hz), 9H, PMe_3).

^{13}C -RMN $\{^1\text{H}\}$
(CD_2Cl_2)

δ 193.8 (d (J_{CP} = 7.5 Hz), CO), 193.0 (d (J_{CP} = 8.9 Hz), CO), 190.7 (d (J_{CP} = 60.3 Hz), CO), 174.6 (d (J_{CP} = 11.2 Hz), Re-C), 143.0, 133.2, 124.1, 123.7, 120.9 (N-MeIm y NHC), 39.5 (s, 2 CH_3 NHC) 34.4 (CH_3 N-MeIm), 34.87 (d (J_{CP} = 30.4 Hz), PMe_3).

^{31}P -RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2) δ -36.84.

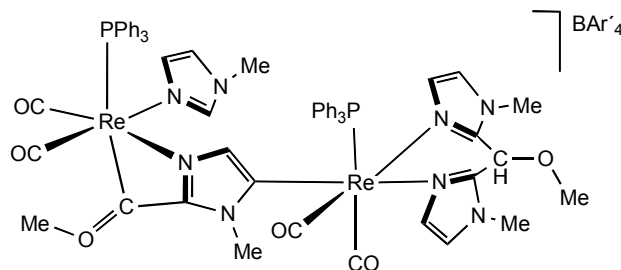
Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PPh}_3)]\text{BAR}'_4$ (**18**)

El compuesto **18** se prepara de manera análoga a la descrita para el compuesto **17**, empleando $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2]$ (**11**) (60 mg, 0.100 mmol), NaBAR'_4 (89 mg, 0.100 mmol) y PPh_3 (26 mg, 0.100 mmol).

Rendimiento 126 mg (81 %)

Análisis Elemental (C ₆₁ H ₃₉ BF ₂₄ N ₄ O ₃ PRe)	Calculado	%C 46.97	%H 2.52	%N 3.59
	Encontrado	%C 47.21	%H 2.31	%N 3.72
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2036, 1943, 1914 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 7.74 (s, 8H, H _o BAr' ₄), 7.59 (s, 4H, H _p BAr' ₄), 7.42 (m, 15H, PPh ₃), 6.85 (s, 2H, NCHN 2N-MeIm), 6.78 (s, 2H, CH 2N-MeIm), 6.67 (s, 2H, CH 2N-MeIm), 3.49 (s, 6H, CH ₃ 2N-MeIm).			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 194.0 (2CO), 190.2 (CO), 142.2, 135.2, 133.8, 133.7, 130.5, 130.4, 119.5 (PPh ₃ y 2N-MeIm), 161.8 (q (J= 49.9 Hz), C _i BAr' ₄), 134.8 (C _o BAr' ₄), 128.8 (q (J= 34.5 Hz), C _m BAr' ₄), 124.6 (q (J= 272.3 Hz), CF ₃), 117.5 (C _p BAr' ₄), 35.1 (CH ₃ 2N-MeIm).			
³¹P-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 19.9.			

Reacción de 18 con dos equivalentes de KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con dos equivalentes de MeOTf. Síntesis de 19.



A una disolución de [Re(CO)₃(N-MeIm)₂(PPh₃)]BAr'₄ (**18**) (100 mg, 0.064 mmol) en THF (20 mL) a -78 °C se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.30 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.150 mmol). Una vez alcanzada la

temperatura ambiente, se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo se redissuelve en CH₂Cl₂, se añade MeOTf (14 µL, 0.130 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando 15 min. A continuación se filtra empleando para ello una cánula y presión positiva de nitrógeno. La disolución se concentra a vacío. La difusión lenta de hexano (25 mL) dio lugar a la formación de cristales rojos, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	57 mg (39 %)			
Análisis Elemental (C ₉₂ H ₆₉ BF ₂₄ N ₈ O ₆ P ₂ Re ₂)	Calculado	%C 48.39	%H 3.05	%N 4.91
	Encontrado	%C 49.01	%H 3.18	%N 4.96

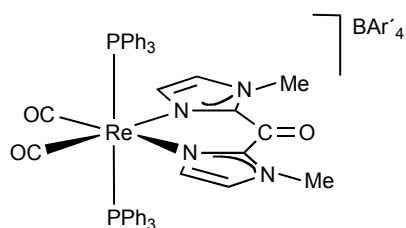
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1929, 1907, 1844, 1835 (ν_{CO})

¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

δ 7.76 (s, 8H, H_o BAr'₄), 7.60 (s, 4H, H_p BAr'₄), 7.21 (m, 30H, 2PPh₃), 6.99 (s, 1H, CH), 6.95 (s, 1H, CH), 6.92 (s, 1H, CH), 6.89 (s, 1H, CH), 6.77 (s, 1H, CH), 6.42 (s, 1H, CH), 5.49 (s, 1H, CH), 5.20 (s, 1H, CH), 4.52 (s, 3H, OCH₃), 4.03 (s, 3H, NCH₃), 3.94 (s, 1H, CH), 3.80 (s, 3H, NCH₃), 3.60 (s, 3H, NCH₃), 3.32 (s, 3H, NCH₃), 2.47 (s, 3H, OCH₃).

³¹P-RMN {¹H}(CD₂Cl₂) δ 30.3, 21.5.

Síntesis del compuesto 20.



El compuesto **20** se obtiene como subproducto en la síntesis del compuesto **19**. Se obtiene en forma de cristales amarillo pálido.

Rendimiento 9 mg (7 %)

Análisis Elemental
(C₇₉H₅₂BF₂₄N₄O₃P₂Re)

Calculado %C 52.13 %H 2.88 %N 3.08

Encontrado %C 52.42 %H 3.09 %N 2.87

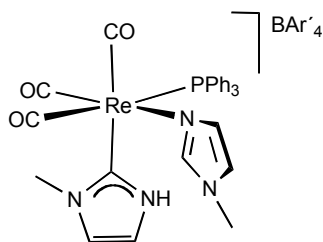
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1936, 1865 (ν_{CO})

¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

δ 7.74 (s, 8H, H_o BAr'₄), 7.57 (s, 4H, H_p BAr'₄), 7.25 (m, 30H, 2PPh₃), 6.85 (s, 2H, CH), 6.65 (s, 2H, CH), 3.85 (s, 6H, 2NCH₃).

³¹P-RMN {¹H}(CD₂Cl₂) δ 20.5.

Reacción de 18 con ⁿBuLi. Síntesis de 18c.



A una disolución de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PPh}_3)]\text{BAR}'_4$ (**18**) (100 mg, 0.064 mmol) en THF (20 mL) a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se le añade ⁿBuLi (40 μL de una disolución 1.6 M en hexano, 0,064 mmol). Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo se redisuelve en tolueno y se filtra empleando para ello una cánula y presión positiva de nitrógeno. La disolución resultante se evapora a vacío. La difusión de hexano (15 mL) sobre una disolución concentrada de **18c** en tolueno a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, dio lugar a la formación de cristales amarillos.

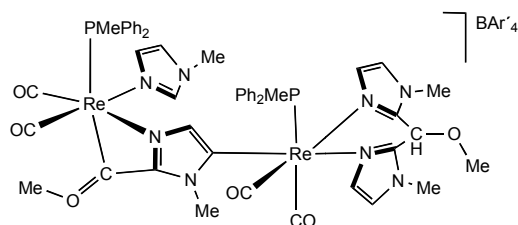
Rendimiento	61 mg (61 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{61}\text{H}_{39}\text{BF}_{24}\text{N}_4\text{O}_3\text{PRe}$)	Calculado	%C 46.97	%H 2.52	%N 3.59
	Encontrado	%C 47.34	%H 2.66	%N 3.43
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2031, 1943, 1917 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 8.59 (Sancho, NH), 7.74 (s, 8H, H_o BAR'_4), 7.60 (s, 4H, H_p BAR'_4), 7.35 (m, 15H, PPh_3), 6.98 (s, 1H, CH) 6.94 (s, 1H, CH), 6.85 (s, 1H, CH), 6.77 (s, 1H, CH), 6.68 (s, 1H, CH) 3.54 (s, 3H, CH_3), 3.50 (s, 3H, CH_3).			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 194.2 (d ($J_{\text{CP}} = 7.4\text{ Hz}$), CO), 193.0 (d ($J_{\text{CP}} = 7.9\text{ Hz}$), CO), 190.2 (d ($J_{\text{CP}} = 60.0\text{ Hz}$), CO), 172.0 (d ($J_{\text{CP}} = 10.1\text{ Hz}$), Re-C), 143.4, 133.8, 131.4, 129.5, 124.0 (N-MeIm y NHC), 133.5, 131.6, 129.6, 129.4 (PPh_3) 161.8 (q ($J = 49.9\text{ Hz}$), C_i BAR'_4), 134.8 (C_o BAR'_4), 128.8 (q ($J = 34.5\text{ Hz}$), C_m BAR'_4), 124.6 (q ($J = 272.3\text{ Hz}$), CF_3), 117.5 (C_p BAR'_4), 39.0, 35.1 (CH_3 N-MeIm y NHC).			
^{31}P-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 14.6.			

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-Melm})_2(\text{PMePh}_2)]\text{BAr}'_4$ (**21**).

El compuesto **21** se prepara de manera análoga a la descrita para el compuesto **17** empleando $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2]$ (**11**) (60 mg, 0.100 mmol), NaBAr'_4 (69 mg, 0.100) y PMePh_2 (19 μL , 0.100 mmol).

Rendimiento	135 mg (90 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{56}\text{H}_{39}\text{BF}_{24}\text{N}_4\text{O}_3\text{PRE}$)	Calculado	%C 44.84	%H 2.62	%N 3.73
	Encontrado	%C 45.09	%H 2.78	%N 3.56
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2031, 1936, 1911 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 7.74 (s, 8H, H_o BAr'_4), 7.60 (s, 4H, H_p BAr'_4), 7.41 (m, 10H, PMePh_2), 7.06 (s, 2H, CH 2N-MeIm), 6.84 (s, 2H, CH 2N-MeIm), 6.67 (s, 2H, CH 2N-MeIm), 3.53 (s, 6H, CH_3 2N-MeIm), 2.15 (d ($J_{\text{HP}} = 7.8$ Hz), 3H, PMePh_2).			
^{31}P-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ -0.9.			

Reacción de **21** con dos equivalentes de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior reacción con dos equivalentes de MeOTf . Síntesis de **22**.



El compuesto **22** se prepara de manera análoga a la descrita para el compuesto **19**, empleando $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PMePh}_2)]\text{BAr}'_4$ (**21**) (100 mg, 0.067 mmol), $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.32 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.160 mmol) y MeOTf (15 μL , 0.134 mmol).

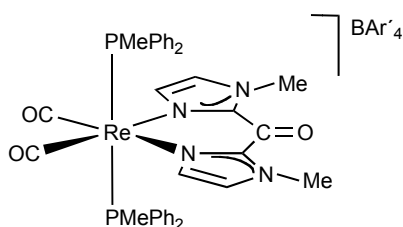
Rendimiento	64 mg (46 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{82}\text{H}_{65}\text{BF}_{24}\text{N}_8\text{O}_6\text{P}_2\text{Re}_2$)	Calculado	%C 45.60	%H 3.03	%N 5.19
	Encontrado	%C 45.45	%H 3.33	%N 4.98
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1929, 1904, 1841, 1826 (ν_{CO})			

¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

δ 8.16 (s, 1H, CH), 7.76 (s, 8H, H_o BAr'₄), 7.60 (s, 4H, H_p BAr'₄), 7.24 (m, 20H, 2PMePh₂), 7.06 (s, 1H, CH), 6.90 (s, 1H, CH), 6.58 (s, 1H, CH), 6.54 (s, 1H, CH), 5.95 (s, 1H, CH), 5.52 (s, 1H, CH), 5.44 (s, 1H, CH), 4.46 (s, 3H, OCH₃), 3.84 (s, 3H, NCH₃), 3.79 (s, 3H, NCH₃), 3.75 (s, 1H, CH) 3.68 (s, 3H, NCH₃), 3.34 (s, 3H, NCH₃), 2.44 (s, 3H, OCH₃), 1.95 (d (*J*_{HP} = 7.3 Hz), 3H, PMePh₂), 1.85 (d (*J*_{HP} = 6.9 Hz) 3H, PMePh₂).

³¹P-RMN {¹H} (CD₂Cl₂) δ 10.3, 4.2.

Síntesis del compuesto 23.



El compuesto **23** se obtiene por cristalización fraccionada como subproducto en la síntesis del compuesto **22**.

Rendimiento 11 mg (10 %)

Análisis Elemental
(C₆₉H₅₈BF₂₄N₄O₃P₂Re)

Calculado %C 48.88 %H 3.45 %N 3.30

Encontrado %C 48.56 %H 3.24 %N 3.13

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1932, 1855 (ν_{CO})

¹H-RMN
(CD₂Cl₂)

δ 7.74 (s, 8H, H_o BAr'₄), 7.57 (s, 4H, H_p BAr'₄), 7.22 (m, 20H, 2PMePh₂), 7.06 (s, 2H, CH) 6.70 (s, 2H, CH), 3.91 (s, 6H, 2NCH₃), 1.90 (Sancho, 6H, PMePh₂).

³¹P-RMN {¹H} (CD₂Cl₂) δ 12.8.

Síntesis de los compuestos incluidos en el Capítulo 4

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-HIm})]\text{OTf}$ (**24**).

A una disolución de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{bipy})(\text{CO})_3]$ (50 mg, 0.087 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) se le añade un equivalente de 1H-imidazol (6 mg, 0.088 mmol) y se agita durante toda la noche a temperatura ambiente. La disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de 10 mL. La adición de hexano (20 mL), da lugar a la precipitación de un sólido amarillo, que se lava con hexano (2×10 mL) y Et_2O (2×10 mL). La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada de **24** en CH_2Cl_2 (5 mL) da lugar a la formación de cristales, uno de los cuales fue empleado para la determinación estructural de este compuesto por difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	53 mg (96 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{ReS}$)	Calculado	%C 31.73	%H 1.88	%N 8.71
	Encontrado	%C 31.61	%H 2.02	%N 8.60
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	2032, 1926 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 11.85 (Sancho, 1H, NH), 9.11 (m, 2H, bipy), 8.33 (m, 2H, bipy), 8.24 (m, 2H, bipy), 7.71 (m, 2H, bipy), 7.12 (s, 1H, NCHN N-HIm), 6.94 (s, 1H, CH N-HIm), 6.71 (s, 1H, CH N-HIm).			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 196.3 (2CO), 191.2 (CO), 155.9, 153.6, 141.1, 129.3, 124.7 (bipy), 137.9, 128.8, 119.1 (N-HIm).			

Síntesis de [Re(CO)₃(bipy)(Im)] (24a).

A una disolución de **24** (50 mg, 0.078 mmol) en THF (20 mL) a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.170 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.085 mmol). Una vez que la mezcla de reacción alcanza temperatura ambiente el disolvente se evapora a presión reducida, el residuo resultante se redisuelve en CH₂Cl₂ (20 mL) y se filtra utilizando para ello una cánula y presión positiva de N₂. El disolvente se evapora a vacío. La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada de **24a** en THF (5-7 mL) da lugar a la formación de cristales amarillo-verdosos, uno de los cuales se empleó para la determinación de su estructura por determinación de rayos X de monocristal.

Rendimiento	31 mg (80 %)			
Análisis Elemental (C ₁₆ H ₁₁ N ₄ O ₃ Re)	Calculado	%C 38.94	%H 2.25	%N 11.35
	Encontrado	%C 38.71	%H 2.39	%N 10.96
IR (THF, cm ⁻¹)	2017, 1911, 1904 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 9.15 (m, 2H, bipy), 8.20 (m, 2H, bipy), 8.14 (m, 2H, bipy), 7.61 (m, 2H, bipy), 7.20 (s, 1H, NCHN Im), 6.64 (s, 1H, CHIm), 6.35 (s, 1H, CHIm).			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 197.6 (2×CO), 193.4 (CO), 155.6, 153.1, 139.8, 139.6, 127.7 (bipy), 125.7, 123.4, 123.3 (Im).			

Síntesis de [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(N-HIm)(phen)]BAR'₄ (25).

A una disolución de [MoCl(η³-C₄H₇)(CO)₂(phen)] (60 mg, 0.140 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade NaBAR'₄ (126 mg, 0.140 mmol), y la mezcla de reacción se agita durante 15 min. Transcurrido este tiempo, la suspensión se filtra con cánula y presión positiva de nitrógeno. Sobre esta disolución se añade 1H-imidazol (10 mg, 150 mL??) y se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. El disolvente se evapora a presión reducida y el sólido blanco resultante se lava con hexano (2 × 10 mL).

Rendimiento	146 mg (79 %)
--------------------	---------------

Análisis Elemental (C ₅₃ H ₃₁ BF ₂₄ MoN ₄ O ₂)	Calculado	%C 48.28	%H 2.37	%N 4.25
	Encontrado	%C 48.22	%H 2.01	%N 4.09
IR (THF, cm ⁻¹)	1955, 1873 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 9.85 (Sancho, 1H, NH), 9.27 (m, 2H, phen), 8.58 (m, 2H, phen), 7.99 (s, 2H, phen), 7.94 (m, 2H, phen), 7.74 (m, 8H, H _o BAr' ₄), 7.56 (m, 4H, H _p BAr' ₄), 7.49 (s, 1H, NCHN N-HIm), 6.73 (s, 1H, CH N-HIm), 5.84 (s, 1H, CH N-HIm), 3.24 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇), 1.78 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇), 0.67 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C-RMN {¹H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 224.8 (CO), 162.2 (q (¹ J _{CB} = 49.8 Hz), C _i BAr' ₄), 152.7, 144.8, 139.5, 130.9, 128.3, 126.1 (phen), 135.2 (C _o BAr' ₄), 129.3 (q (² J _{CF} = 31.5 Hz), C _m BAr' ₄), 124.9 (q (¹ J _{CF} = 272.5 Hz), CF ₃ , BAr' ₄), 144.8, 127.3, 121.7 (N-HIm), 117.8 (C _p BAr' ₄), 84.0 (C ₂ η ³ -C ₄ H ₇), 56.6 (C _i y C ₃ η ³ -C ₄ H ₇), 18.5 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			

Síntesis de [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(Im)(phen)] (25a).

A una disolución de **25** (80 mg, 0.060 mmol) en THF (20 mL) a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.130 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.065 mmol). Una vez la mezcla de reacción llega a temperatura ambiente el disolvente se evapora a presión reducida, el residuo rojo oscuro resultante se redissuelve en CH₂Cl₂ (20 mL) y se filtra utilizando para ello una cánula y presión positiva de N₂. Se evapora el disolvente a vacío hasta un volumen aproximado de 5 mL y la adición de hexano (15 mL) da lugar a la precipitación de un sólido rojo oscuro que se lava con hexano (2 × 10 mL).

Rendimiento	22 mg (80 %)			
Análisis Elemental (C ₂₁ H ₁₈ MoN ₄ O ₂)	Calculado	%C 55.52	%H 3.99	%N 12.33
	Encontrado	%C 55.61	%H 4.09	%N 12.01
IR (THF, cm ⁻¹)	1947, 1863 (ν _{CO})			

¹ H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 9.13 (m, 2H, H phen), 8.52 (m, 2H, H phen), 7.98 (s, 2H, H phen), 7.84 (m, 2H, H phen), 7.20 (s, 1H, NCHN Im), 6.35 (s, 1H, CH Im), 5.43 (s, 1H, CH Im), 3.08 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇), 1.65 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇), 0.63 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).
¹³ C-RMN { ¹ H} (CD ₂ Cl ₂)	δ 225.9 (CO), 152.5, 145.1, 138.9, 130.5, 128.0, 125.7 (phen), 137.7, 127.4, 124.0 (HIm), 83.0 (C ₂ η ³ -C ₄ H ₇), 55.3 (C ₁ y C ₃ η ³ -C ₄ H ₇), 18.3 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).

Síntesis de [Mo(η³-C₃H₅)(CO)₂(N-HIm)(phen)]BAr'₄ (26).

El producto **26** se prepara de manera análoga a como se ha descrito para el compuesto **25**, empleando para ello [MoCl(η³-C₃H₅)(CO)₂(phen)] (60 mg, 0.147 mmol), NaBAr'₄ (130 mg, 0.147 mmol) y N-HIm (10 mg, 0.147 mmol).

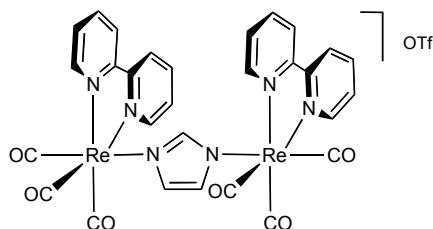
Rendimiento	154 mg (80 %)			
Análisis Elemental (C ₅₂ H ₂₉ BF ₂₄ MoN ₄ O ₂)	Calculado	%C 47.88	%H 2.24	%N 4.29
	Encontrado	%C 48.03	%H 2.41	%N 4.12
IR (THF, cm ⁻¹)	1957, 1872 (ν _{CO})			
¹ H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 9.61 (s _{ancho} , 1H, NH), 9.24 (m, 2H phen), 8.59 (m, 2H, phen), 8.01 (s, 2H, phen), 7.93 (m, 2H, phen), 7.74 (m, 8H, H _o BAr' ₄), 7.56 (m, 4H, H _p BAr' ₄), 7.63 (s, 1H, NCHN N-HIm), 6.74 (s, 1H, CH N-HIm), 5.80 (s, 1H, CH N-HIm), 3.47 (d (J= 6.4 Hz), 2H, H _{syn} η ³ -C ₃ H ₅), 2.94 (m, 1H, H _c η ³ -C ₃ H ₅), 1.83 (d (J=9.5 Hz), 2H, H _{anti} η ³ -C ₃ H ₅).			

Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{Im})(\text{phen})]$ (**26a**).

El producto **26a** se prepara de manera análoga a como se ha descrito para el compuesto **25a**, empleando para ello $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{N-HIm})(\text{phen})]\text{BAr}'_4$ (**26**) (0.080 g, 0.061 mmol) y $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.130 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.065 mmol).

Rendimiento	21 mg (78 %)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{MoN}_4\text{O}_2$)	Calculado	%C 54.56	%H 3.66	%N 12.72
	Encontrado	%C 54.91	%H 3.29	%N 12.50
IR (THF, cm^{-1})	1946, 1863 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 9.13 (m, 2H, phen), 8.52 (m, 2H, phen), 7.98 (s, 2H, phen), 7.84 (m, 2H, phen), 7.20 (s, 1H, NCHN Im), 6.35 (s, 1H, CH Im), 5.43 (s, 1H, CH Im), 3.08 (s, 2H, $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$), 1.65 (s, 2H, $\text{H}_{\text{anti}} \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$), 0.63 (s, 3H, $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$).			
^{13}C-RMN $\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2)	δ 225.9 (CO), 152.5, 145.1, 138.9, 130.5, 128.0, 125.7 (phen), 137.7, 127.4, 124.0 (Im), 83.0 ($\text{C}_2 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 55.3 (C_1 y $\text{C}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 18.3 $\text{CH}_3 (\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)$.			

Síntesis de $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}_2(\mu\text{-Im})]\text{OTf}$ (**27**).



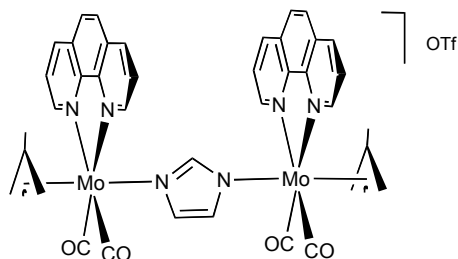
Método A: Se añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.125 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.063 mmol) sobre una disolución de N-HIm (4 mg, 0.052 mmol) en THF a -78°C . Transcurridos 5 min. esta disolución se transfiere empleando una cánula sobre otra disolución de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{bipy})(\text{CO})_3]$ (60 mg, 0.104 mmol) en THF (15 mL)

también a -78°C . La mezcla de reacción se deja que adquiera temperatura ambiente y se agita durante 1 h. El disolvente se evapora a presión reducida, y el residuo se extrae con CH_2Cl_2 (30 mL). A continuación se filtra empleando una columna y tierra de diatomeas. La disolución naranja resultante, se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL. La difusión lenta de hexano sobre esta disolución concentrada de **27**, dio lugar a la formación de cristales.

Método B: A una disolución de **24** (50 mg, 0.078 mmol) en THF (20 mL) a -78 °C, se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.170 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.085 mmol), después de agitar la mezcla de reacción durante 5 min. se transfiere, empleando una cánula, sobre una disolución de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{bipy})(\text{CO})_3]$ (0.045 g, 0.078 mmol) en THF (20 mL). La mezcla de reacción resultante se agita durante 1 h., y a continuación se evapora el disolvente a presión reducida. El residuo se extrae con CH_2Cl_2 (20 mL), se filtra empleando una columna y tierra de diatomeas y la disolución resultante se concentra hasta un volumen de 10 mL. La adición de hexano (20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido naranja, que se lava con hexano (20 mL).

Rendimiento	Método A: 42 mg (79 %) Método B: 35 mg (52%)			
Análisis Elemental ($\text{C}_{30}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_9\text{Re}_2\text{S}$)	Calculado	%C 40.82	%H 2.17	%N 9.52
	Encontrado	%C 40.61	%H 2.35	%N 9.35
IR (THF, cm^{-1})	2024, 1918 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 8.88 (m, 4H, bipy), 8.50 (m, 4H, bipy), 8.25 (m, 4H, bipy), 7.58 (m, 4H, bipy), 6.30 (s, 2H, CH Im), 5.84 (s, 1H, NCHN Im).			
^{13}C-RMN {^1H} (CD_2Cl_2)	δ 197.2 (2CO), 192.7 (CO), 156.0, 153.4, 144.5, 141.1, 128.2 (bipy), 139.4, 127.8 (Im).			

Síntesis de $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})\}_2(\mu\text{-Im})]\text{OTf}$ (**28**).



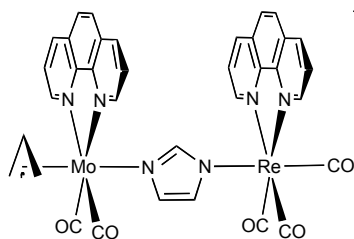
Método A: Este método es análogo al descrito para el compuesto **27**, a partir de $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})]$ (090 mg, 0.170 mmol), N-HIm (6 mg, 0.088 mmol) y $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.2 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.100 mmol). La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada de **28** en CH_2Cl_2 (5-7 mL), da lugar a la

formación de cristales rojos, uno de los cuales se empleó para la determinación de la estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Método B: Se prepara análogamente a como se ha descrito la síntesis de **27** por el método B, partiendo de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-HIm})(\text{phen})]\text{BAr}'_4$ (**25**) (50 mg, 0.038 mmol), $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.080 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.040 mmol) y $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})]$ (20 mg, 0.038 mmol).

Rendimiento	Método A: 61 mg (70 %) Método B: 20 mg (53%)		
Análisis Elemental ($\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{Mo}_2\text{N}_6\text{O}_7\text{S}$)	Calculado	%C 48.50	%H 3.38 %N 8.48
	Encontrado	%C 48.91	%H 3.67 %N 8.74
IR (THF, cm^{-1})	1949, 1865 (ν_{CO})		
^1H-RMN (CD_2Cl_2)	δ 8.90 (m, 4H, phen), 8.64 (m, 4H, phen), 8.10 (s, 4H, phen), 7.86 (m, 4H, phen), 5.93 (s, 1H, NCHN Im), 5.54 (s, 2H, CH Im), 2.98 (s, 4H, $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 1.48 (s, 4H, $\text{H}_{\text{anti}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 0.56 (s, 6H, $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).		
^{13}C-RMN {^1H} (CD_2Cl_2)	δ 225.6 (CO), 151.9, 144.4, 138.4, 130.3, 127.7, 125.6 (phen), 145.2, 126.8 (Im), 83.0 ($\text{C}_2 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 55.3 (C_1 y $\text{C}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 18.3 ($\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).		

Síntesis de $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{phen})\}(\mu\text{-Im})\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\}]\text{OTf}$ (**29**).



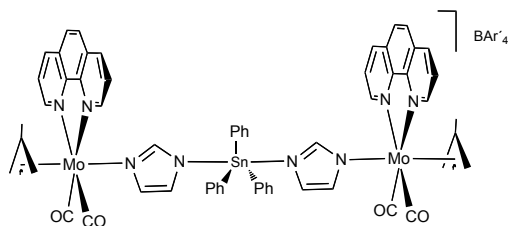
Método A1: Se añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.130 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.065 mmol) sobre una disolución de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{N-HIm})(\text{phen})]\text{BAr}'_4$ (**26**) (80 mg, 0.061 mmol) en THF a -78°C . Después de 5 min. esta disolución se transfiere empleando una cánula sobre una disolución de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{phen})(\text{CO})_3]$ (37

mg, 0.061 mmol) en THF (15 mL) también a -78°C . La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 1 h., se evapora a sequedad, y el residuo marrón resultante se extrae con CH_2Cl_2 (20 mL) y se filtra empleando una cánula. La disolución resultante se concentra y la adición de hexano (20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido naranja que se lava con hexano (20 mL) y Et_2O (20 mL).

Método A2: Se prepara análogamente a como se acaba de describir en el método A1, partiendo de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-HIm})(\text{phen})]\text{OTf}$ (50 mg, 0.075 mmol), $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.150 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.075 mmol) y $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{phen})]$ (39 mg, 0.075 mmol).

Rendimiento	Método A: 51 mg (80 %) Método B: 59 mg (76%)			
Análisis Elemental (C₃₆H₂₄F₃MoN₆O₈ReS)	Calculado	%C 41.58	%H 2.33	%N 8.08
	Encontrado	%C 41.63	%H 2.61	%N 7.95
IR (THF, cm ⁻¹)	2026, 1948, 1919, 1864 (ν_{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 9.14, 8.87, 8.78, 8.70 (m, 2H cada uno, phen), 8.19, 8.18 (s, 2H cada uno, phen), 7.95, 7.83 (m, 2H cada uno, phen), 5.97, 5.86, 5.71 (s, 1H cada uno, CH Im), 3.22 (d (J = 6.4 Hz), 2H, H_{syn} $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$), 2.75 (m, 1H, H_c $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$), 1.54 (d (J = 9.5 Hz), 2H, H_{anti} $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$).			
¹³C-RMN (CD ₂ Cl ₂)	δ 225.4 (2CO, Mo-CO), 196.5 (2 \times CO, Re-CO), 192.3 (Re-CO), 152.8, 152.3, 144.3, 144.1, 139.1, 139.0, 130.9, 130.1, 128.1, 127.8, 126.5, 125.5 (2 \times phen), 146.4, 127.7, 127.3 (Im), 73.5 (C ₂ $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$), 57.5 (C ₁ y C ₃ $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$).			

Síntesis de $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})(\mu\text{-Im})\}_2\{\text{SnPh}_3\}]\text{BAr}'_4$ (30**).**



A una disolución de **25** (80 mg, 0.060 mmol) en THF (20 mL) a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.120 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.060 mmol). Se deja agitar durante 5 min. a baja temperatura y se le añade una disolución de SnClPh_3 en THF (10

mL). Después de 15 min. agitando se evapora el disolvente a presión reducida, el residuo resultante se redissuelve en CH_2Cl_2 (20 mL) y se filtra utilizando para ello una cánula y presión positiva de N_2 . Se evapora el disolvente a vacío hasta un volumen aproximado de 5 mL. La difusión lenta de hexano sobre la disolución anterior dio lugar a la cristalización del producto **30**.

Rendimiento	25 mg (83 %)			
Análisis Elemental (C₉₂H₆₃BF₂₄Mo₂N₈O₄Sn)	Calculado	%C 52.08	%H 2.99	%N 5.28
	Encontrado	%C 52.21	%H 3.12	%N 5.01
IR (THF, cm⁻¹)	1947, 1867 (ν_{CO})			
¹H-RMN (CD₂Cl₂)	δ 8.97 (m, 4H, phen), 8.41 (m, 4H, phen), 7.89 (s, 4H, phen), 7.73 (m, 12H, phen y H _o BAr' ₄), 7.59 (m, 4H, H _p BAr' ₄), 7.13 (m, 15H, Ph), 6.20 (s, 2H, NCHN Im), 5.96, 5.58 (s, 2H cada uno, CH Im), 3.04 (s, 4H, H _{syn} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 1.60 (s, 4H, H _{anti} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 0.58 (s, 6H, CH ₃ $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).			

CONCLUSIONES

1. Los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ reaccionan con la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ para dar lugar a la desprotonación del grupo CH central del ligando N-alquilimidazol. Los productos neutros así obtenidos experimentan inmediatamente un acoplamiento entre el carbono desprotonado y uno de los carbonos *orto* del ligando diimina. Como consecuencia, los ligandos bipy o phen resultan desaromatizados.
2. La desprotonación del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ y posterior tratamiento con MeOTf da lugar a la formación de un producto en el que se ha producido la ruptura de un enlace C-N de un anillo piridínico de la bipy. Este constituye el primer ejemplo de apertura de un N-heterociclo aromático mediada por un metal de transición que no pertenece a los primeros grupos.
3. La desprotonación de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{X}$ ($\text{X}=\text{OTf}$, $\text{BAr}_4'^{-}$) da lugar, mediante una tautomerización, a la formación de los compuestos 2-imidazolilo correspondientes. La reacción de estos derivados con electrófilos, como ROTf ($\text{R}=\text{Me}$, Et , H), origina complejos con ligandos NHC por un método completamente diferente al convencionalmente empleado a partir de sales de imidazolio.
4. La evolución del producto resultante de la desprotonación de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]\text{X}$ ($\text{X}=\text{OTf}$, $\text{BAr}_4'^{-}$) depende enormemente de la naturaleza de los sustituyentes de los ligandos imidazol. En el caso del compuesto que tiene tres ligandos N-MeIm, se obtiene un complejo con un ligando 2-imidazolilo, mientras que cuando está presente al menos un ligando N-arilimidazol, la reacción de desprotonación da lugar al producto de acoplamiento C-C y apertura de un ligando N-ArIm.
5. La adición de la cantidad equimolar de una base fuerte sobre los compuestos $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_2]$ en presencia de un ligando externo provoca la tautomerización de los dos ligandos N-alquilimidazol de N- a C-coordinados, además de la sustitución del triflato por el ligando externo añadido. Se produce así la formación de un compuesto con un ligando N-alquilimidazol, un ligando 2-imidazolilo y un ligando NH-NHC coordinados al mismo átomo de renio. La adición de un equivalente de HOTf completa la tautomerización global de dos ligandos N-RIm a dos NH-NHC.
6. La desprotonación del grupo CH central del ligando imidazol de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_2(\text{L})]\text{BAr}_4'$ ($\text{L}=\text{'BuNC}$ o 'BuCN) da lugar a la activación de los ligandos nitrilo o isonitrilo mediante un ataque nucleófilo por parte del carbono que ha experimentado la desprotonación, formándose los metalaciclos de 5 ó 4 eslabones correspondientes.

7. La reacción de desprotonación de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{L})]\text{BAR}'_4$ donde L es un ligando fosfina, presenta una gran complejidad y ha mostrado depender de la naturaleza de la fosfina, así como de la base empleada. Si la fosfina es PMe_3 se obtiene un compuesto con un ligando 2-imidazolilo, precursor de un compuesto con un ligando NHC. Si la fosfina presente en el compuesto es PPh_3 , la reacción con exceso de la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y MeOTf da lugar a un producto binuclear de $\text{Re}(\text{I})$, cuya formación implica la activación de varios ligandos en ambos centros metálicos. Entre ellos cabe mencionar la formación de un carbeno NHC *anormal* que actúa como puente entre ambos átomos de renio, la formación de un carbeno de Fischer como consecuencia de la activación de un ligando carbonilo, o la nada habitual transformación de un fragmento *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ en un *cis*-dicarbonilo por la doble activación de un CO. Por el contrario, la desprotonación del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{PPh}_3)]\text{BAR}'_4$ con BuLi , da lugar, tras una reacción de protonación, a la formación del compuesto con un ligando NH-NHC.
8. La desprotonación de ligandos 1H-imidazol coordinados a los fragmentos $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}$ y $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2(\text{phen})\}$ da lugar a la formación de compuestos organometálicos estables con un ligando κ^1 -imidazolato terminal. Los nuevos complejos se pueden utilizar, además, como metaloligandos en la formación de compuestos homo y heteropolinucleares.

BIBLIOGRAFÍA

1. Lukehart, C. M. *Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*, 1^a Ed, Brooks-Cole Publishing, California, USA, 1985, p 72.
2. (a) Lees, A. J. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 711. (b) Meyer, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1889**, 22, 163. (c) Schance, K. S.; MacQueen, D. B.; Perkins, T. B.; Caban, L. A. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 63. (d) Stufkens, D. J.; Vlcek Jr., A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 127. (e) Farrel, I. R.; Vlcek Jr., A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 87. (f) Striplin, D. R.; Crosby, G. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 211, 163.
3. (a) Collins, J. P.; Sauvage, J. P. *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 93, 245. (b) Christensen, P.; Hamnett, A.; Muir, A. V. G.; Timney, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1455. (c) Stor, G. J.; Hartl, F.; van Outerstep, J. W.; Stufkens, D. J. *Organometallics* **1995**, 14, 1115. (d) Johnson, F. P. A.; George, M. W.; Hartl, F.; Turner, J. J. *Organometallics* **1996**, 15, 3374. (e) Scheiring, T.; Klein, A.; Kaim, W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2569. (f) Rossenaar, B. R.; Hartl, F.; Stufkens, D. J. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6194.
4. (a) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759. (b) Slone, R. V.; Yoon, D. I.; Calhoun, R. M.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11813. (c) Slone, R.V.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5422.
5. (a) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4673. (b) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2002**, 1814. (c) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2002**, 21, 5312. (d) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 3858. (e) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2002**, 21, 1750. (f) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; del Río, I.; García-Granda, S.; Miguel, D. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4510. (g) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2002**, 21, 1966. (h) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2003**, 22, 257. (i) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D.; Campomanes, P.; Menéndez, M. I.; Sordo, T.; García-Granda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3706. (j) Cuesta, L.; Gerbino, D. C.; Hevia, E.; Morales, D.; Clemente, M. E. N.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D.; del Río, I.; García-Granda, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1765. (k) Cuesta, L.; Hevia, E.; Morales, D.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2006**, 25, 1717. (l) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2006**, 25, 4909. (m) Cuesta, L.; Huertos, M. A.; Morales, D.;

- Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D.; Menéndez-Velázquez, A.; García-Granda, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2836.
6. (a) Cuesta, L.; Hevia, E.; Morales, D.; Pérez, J.; Riera, V.; Seitz, M.; Miguel, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 1772. (b) Cuesta, L.; Hevia, E.; Morales, D.; Pérez, J.; Riera, V.; Rodríguez, E.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2005**, 116.
7. Smith, A. P.; Fraser, C. L. *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 1* (Eds.: McCleverty, J. A.; Meyer, A. B. P.), Pergamon, Oxford, **2004**. (b) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, New York, **1999**. (c) Constable, E.C. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1989**, *34*, 1.
8. (a) Boller T. M.; Murphy J. M.; Hapke, M.; Ishiyama, T.; Miyaura, N.; Hartwig, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14263. (b) McFarland, J. M.; Francis, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13490.
9. Conejero, S.; Lara, P.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Maya, C.; Salazar, V.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1 y referencias allí citadas.
10. Jordan, R. F.; Guran, S. A. *Organometallics* **1990**, *9*, 2116.
11. Jordan, R. F.; Taylor, D. F.; Baenziger, N. C. *Organometallics* **1990**, *9*, 1546.
12. Jantunen, K. C.; Scoot, B. L.; Hay, P. J.; Gordon, J. C.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6322.
13. (a) Gray, S. D.; Weller, K. J.; Bruck, M. A.; Briggs, P. M.; Wigley, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678. (b) Gray, S. D.; Smith, D. P.; Bruck, M. A.; Wigley, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5462. (c) Weller, K. J.; Gray, S. D.; Briggs, P. M.; Wigley, D. E. *Organometallics* **1995**, *14*, 5588. (d) Weller, K. J.; Filippov, I.; Briggs, P. M.; Wigley, D. E. *Organometallics* **1998**, *17*, 322. (e) Weller, K. J.; Filippov, I.; Briggs, P. M.; Wigley, D. E. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 225. (f) Allen, K. D.; Bruck, M. A.; Gray, S. D.; Kinsborough, R. P.; Smith, D. P.; Weller, K. J.; Wigley, D. E. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3315.
14. (a) Kleckley, T. S.; Bennet, J. L.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 247. (b) Bonanno, J. B.; Veige, A. S.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 173. (c) Covert, K. J.; Neirhamer, D. R.; Zonneville, M. C.; Lapointe, R. E.; Schaller, C. P.; Wolczanski, P. T. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2494. (d) Neirhamer, D. R.; Parkanyi, L.; Mitchel, J. F.; Wolczanski, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4421.

15. (a) Fout, A. R.; Bailey, B. C.; Tomaszewski, J.; Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1640. (b) Bailey, B. C.; Fan, H.; Huffman, J. C.; Baik, M. H.; Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6798.
16. Pool, J. A.; Scoot, B. L.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2005**, 2591.
17. Carver, C. T.; Diaconescu, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7558.
18. Diaconescu, P. L. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1352.
19. Carver, C. T.; Benítez, D.; Miller, K. L.; Williams, B. N.; Tkatchouk, E.; Goddard III, W. A. Diaconescu, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10269.
20. Hitzbleck, J.; Okuda, J. *Organometallics* **2007**, *26*, 3227 y referencias allí citadas.
21. Sattler, A.; Parkin, G. *Nature* **2010**, *463*, 523.
22. (a) Lavorato, D.; Terlouw, J. K.; Dargel, T. K.; Koch, W.; McGibbon, G. A.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11898. (b) Lavorato, D.; Terlouw, J. K.; McGibbon, G. A.; Dargel, T. K.; Koch, W.; Schwarz, H. *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *179/180*, 7.
23. Dyson, P.; Hammick, D. L. *J. Chem. Soc.* **1937**, 1724
24. Raubenheimer, H. G.; Toerien, G. J.; Kruper, G. J.; Otte, R.; vanZyl, W.; Olivier, P. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 291
25. Álvarez, E.; Conejero, S.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060.
26. (a) Song, G.; Li, Y.; Chen, S.; Li, X. *Chem Commun.* **2008**, 3558. (b) Song, G.; Su, Y.; Periana, R. A.; Crabtree, R. H.; Han, K.; Zhang, H.; Li, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 912.
27. Wiedeman, S. H.; Lewis, J. C.; Ellman, J. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2452.
28. (a) Álvarez, E.; Conejero, S.; López, J. A.; Lara, P.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Río del, D.; Serrano, O.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14130. (b) Conejero, S.; Lara, P.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Maya, C.; Salazar, V.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4380. (c) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Vattier, F.; Alvarez, E.; Carmona, E. *Chem. Commun.* **2009**, 5561.
29. (a) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044. (b) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oliván, M.;

- Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10998. (c) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 5239.
30. Sundberg, G. J.; Bryan, R. F.; Taylor, I. F.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381.
31. Tan, K. L.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3202.
32. Araki, K.; Kuwata, S.; Ikariya, T. *Organometallics* **2008**, *27*, 2176.
33. Miranda-Soto, V.; Grotjahn, D. B.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13200.
34. (a) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (b) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122. (c) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
35. (a) Wanzlick, H. W.; Schikora, E. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494. (b) Wanzlick, H. W.; Kleiner, H. J. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493. (c) Wanzlick, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 75.
36. Wanzlick, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.
37. Ölefe, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42.
38. Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
39. (a) Heinemann, W. A.; Muller, T.; Apeloig, Y.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023. (b) Hermann, W. A.; Kocher, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162. (c) Grundemann, S.; Albrecht, M.; Loch, J. A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2001**, *20*, 5485. (d) McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **1999**, *18*, 1596. (e) Simms, R. W.; Drewitt, M. J.; Baird, M. C. *Organometallics* **2002**, *21*, 2958.
40. (a) McGuinness, D. S.; Cavell, K. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 741. (b) Andrus, M. B.; Song, C.; Zhang, J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2079. (c) Poyato, M.; Marquez, F.; Peris, E.; Claver, C.; Fernandez, E. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 425. (d) Hermann, W. A.; Olefe, K.; Von Preysing, D.; Schneider, S. K. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 229. (e) Lee, H. M.; Lu, C. Y.; Chen, C. Y.; Chen, W. L.; Lin, H. C.; Chiu, P. L.; Cheng, P. Y. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5807.
41. (a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (b) Hillier, A.; Grasa, G. A.; Viciu, M. S.; Lee, H. M.; Yang, C.; Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 69. (c) Viciu, M. S.; Germaneau, R. F.; Navarro-Fernandez, O.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5470.

42. (a) Huang, J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2000**, *19*, 1194. (b) Delaude, L.; Szypa, M.; Demonceau, A.; Noels, A. F. *Adv. Synth. Cat.* **2002**, *344*, 749. (c) Courchay, F.; Sworen, J. C.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8231. (d) Choi, T.-L.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1743. (e) Yao, Q.; Rodriguez Motta, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2447.
43. Marion, N.; González-Díez, S.; Nolan, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2.
44. Sini, G.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 602.
45. (a) Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; García-Granda, S.; García-Rodríguez, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7469. (b) Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; García-Granda, S.; García-Rodríguez, E. *Organometallics* **2002**, *21*, 1622. (c) Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; García-Granda, S.; García-Rodríguez, E.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2002**, 384. (d) Morales, D.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4111. (e) Morales, D.; Navarro Clemente, M. E.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 4934. (f) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; García-Granda, S.; García-Rodríguez, E. Miguel, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1113. (g) Gerbino, D. C.; Hevia, E.; Morales, D.; Navarro Clemente, M. E.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2003**, 328. (h) Morales, D.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D.; Mosquera, M. E. G.; García-Granda, S. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4132. (i) Morales, D.; Navarro Clemente, M. E.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 4124. (j) Coue, L.; Cuesta, L.; Morales, D.; Halfen, J. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D.; Connelly, N. G.; Boonyuen, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1906. (k) Ion, L.; Morales, D.; Nieto, S.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D.; Kowenicki, R.; McPartlin, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2846.
46. tom Dieck, H.; Friedel, H. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 375.
47. (a) Brisdon, B. J. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *25*, 173. (b) Brisdon, B. J.; Woolf, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 291.
48. Stor, G. J.; Hartl, F.; van Outerstep, J. W.; Stufkens, D. J. *Organometallics* **1995**, *14*, 1115.
49. Caspar, J. V.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 952.
50. Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5662.
51. Ruiz, J.; Perandones, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298.
52. (a) Graham, A. J.; Fenn, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 405. (b) Graham, A. J.; Fenn, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 173.

53. Kandepe, V. V. K. M.; Costa A. P.; Peris, E. Royo, B. *Organometallics*, **2009**, 28, 4544 y referencias allí citadas.
54. (a) Wacker, A.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843. (b) Vagedes D.; Kehr, G.; Kçnig, D.; Wedeking, K.; Frçhlich, R.; Erker G.; Mück-Lichtenfeld, C.; Grimme, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2015. (c) Kaufhold, O.; Stasch, A.; Pape, T.; Hepp, A.; Edwards, P. G.; Newman, P. D.; Hahn, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 306.
55. Ver por ejemplo: (a) Ruiz, J.; Berros, A.; Perandones, B. F.; Vivanco, M. *Dalton Trans.* **2009**, 6999. (b) Radloff, E. C.; Weigand, J. J.; Hahn, J. *Dalton Trans.* **2009**, 9392
56. Ver por ejemplo: (a) de Frémont, P.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2005**, 24, 2411. (b) de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 551.
57. Pérez, J.; Morales, D.; Nieto, S.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D.; *Dalton Trans.* **2005**, 884 y referencias allí citadas
58. Durante el transcurso de escritura de esta Memoria se ha publicado un mecanismo de formación del complejo imidazolilo de manganeso análogo al encontrado por nosotros: Ruiz, J.; Perandones, B. F.; Van der Maelen, J. F.; García-Granda, S. *Organometallics* **2010**, 29, 4639.
59. Pérez, J.; Riera, L.; Ion, L.; Riera, V.; Anderson, K. M.; Steed, J. W.; Miguel, D. *Dalton Trans.* **2008**, 878.
60. (a) Liu, C. Y.; Chen, D. Y.; Lee, G. H.; Peng, Liu, S. T. *Organometallics* **1996**, 15, 1055. (b) Herrmann, W. A.; Mihalios, D.; Ofele, K.; Kiprof, P.; Belmedjahed, F. *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1795. (c) Xue, W.-M.; Chan, M. C.-W.; Su, Z.-M.; Cheung, K.-K.; Liu, S.-T.; Che, C.-M. *Organometallics* **1998**, 17, 1622. (d) Kaufhold, O.; Stasch, A.; Edwards, P. G.; Hahn, F. E. *Chem. Commun.* **2007**, 1822. (e) Hiltner, O.; Herrdtweck, E.; Drees, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1825. (f) Kaufhold, O.; Stasch, A.; Pape, T.; Hepp, A.; Edwards, P. G.; Newman, P. D.; Hahn, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 306.
61. Monreal, M. J.; Diaconescu, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7676
62. (a) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Menéndez-Velazquez, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13530. (b) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Díaz, J.; López, R. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 8495. (c) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Díaz, J.; López, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6409.
63. Pombeiro, A. J. L.; Kukushkin, V. Y. *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2004**, 1, 639.

64. Ver por ejemplo: (a) Feng, S. G.; White, P. S.; Tempelton, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8613. (b) Yeh, W. Y.; Ting, C. S.; Peng, S. M.; Lee, G. H. *Organometallics* **1995**, *14*, 1417. (c) Tellers, D. M.; Ritter, J. C. M.; Bergman, R. G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4810.
65. Ver por ejemplo: Pombeiro, A. J. L.; Guedes da Silva, M. F. C. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *218*, 75.
66. (a) Ruiz, J.; García, G.; Mosquera, M.; Perandones, B. F.; Gonzalo, M. P.; Vivanco, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8584. (b) Hahn, F. E.; Tamm, M. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 842. (c) Hahn, F. E.; Tamm, M.; Lügger, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1356. (d) Hahn, F. E.; Tamm, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, C11. (e) Tamm, M.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 175. (f) Barluenga, J.; Aznar, F.; Weyershausen, B.; Garcia-Granda, S.; Martin, E. *Chem. Commun.* **1996**, 2455.
67. Hahn, F. E.; Langenhahn, V.; Meier, N.; Lügger, T.; Fehlhammer, W. P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 704 y referencias allí citadas.
68. Knight, D. A.; Dewey, M. A.; Stark, G. A.; Bennett, B. K.; Arif, A. M.; Gladysz, J. A. *Organometallics* **1993**, *12*, 4523.
69. Wacker, A.; Yan, C. G.; Kalltenpoth, G.; Ginsberg, A.; Arif, A. M.; Ernst, R. D.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 195.
70. Bianchini, C.; Mantovani, N.; Marchi, A.; Marvelli, L.; Masi, M.; Peruzzini, M.; Rossi, R.; Romero, A. *Organometallics*, **1999**, *18*, 4501.
71. Westwell, F. P. A. Johnson, H. Hori, H. Saitoh, H. Ishitani, O. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2777 y referencias allí citadas.
72. Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.
73. Aldeco-Perez, E.; Amos, I.; Rosenthal, J.; Donnadieu, B.; Parameswaran, P.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Science* **2009**, *326*, 556.
74. Grundemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 2274.
75. (a) Ellul, C. E.; Mahon, M. F.; Saker, O.; Whittlesey, M. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6343. (b) Danopoulos, A. A.; Pugh, D.; Wright, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9765. (c) Scheele, U. J.; dechert, S.; Meyer, F. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5112. Se conoce además algún ejemplo de ligandos NHC coordinados de manera normal y anormal simultáneamente en complejos de metales alcalinos y tierras raras: (d) Arnold, P. L.; Rodden, M.; Wilson, C. *Chem. Commun.* **2005**, 1743. (e) Arnold, P. L.; Liddle, S. T. *Organometallics* **2006**, *25*, 1485.
76. Lavallo, V.; Ishida, Y.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6652.

77. Seggio, A.; Chevallier, F.; Vaultier, M.; Mongin, F. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6602 y referencias allí citadas.
78. (a) Jarvis, J. A. J.; Wells, A. F. *Acta Cryst.*, **1960**, *13*, 1027. (b) Bauman, J. E. Jr.; Wang, J. C. *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 368. (c) Brown, G. P.; Aftergut, S. *J. Polym. Sci.* **1964**, *A2*, 1839. (d) Inoue, M.; Kishita, M.; Kubo, M. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 626.
79. Richardson, J. S.; Thomes, K. A.; Rubin, B. H.; Richardson, D. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1975**, *72*, 1349.
80. Palmer, G.; Babcock, G. T.; Vickery, L. E. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1976**, *73*, 2206
81. (a) Kolks, G.; Frihart, C. R.; Rabinowitz, H. N.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5720. (b) Kolks, G.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5804. (c) Landrum, J. T.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3232. (d) Isied, S. S.; Kuehn, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6756. (e) Coughlin, P. K.; Dewan, J. C.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 265. (f) Dewan, J. C.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2079. (g) Katz, R. N.; Kolks, G.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3845. (h) Davis, W. M.; Dewan, J. C.; and Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2928. (i) Sato, M.; Nagae, S.; Uehara, M.; Nakaya, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1661. (j) Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 398. (k) Costes, J.-P.; Serra, J.-F.; Dahan, F.; Laurent, J.-P. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2790. (l) Koch, C. A.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7645. (m) Matsumoto, N.; Inoue, K.; Okawa, H.; Kida, S. *Chem. Lett.* **1989**, 1251. (n) Wang, R.; and Brewer, G. *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, *206*, 117. (o) Pierre, J.-L.; Chautemps, P.; Refaif, S.; Beguin, C.; El Marzouki, A.; Serratrice, G.; Saint-Aman, E.; Rey, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 1965. (p) Mao, Z.-W.; Chen, M.-Q.; Tan, X.-S.; Liu, J.; Tang, W.-X. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2889. (q) Rettig, S. J.; Storr, A.; Summers, D. A.; Thompson, R. C.; Trotter, J. *J. Am. Chem.* **1997**, *119*, 8675. (r) Colacio, E.; Dominguez-Vera, J. M.; Ghazi, M.; Kivekäs, R.; Klinga, M.; Moreno, J. M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3040.
82. Ver por ejemplo: (a) Masciocchi, N.; Ardizzoia, G. A.; LaMonica, G.; Maspero, A.; Galli, S.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6983. (b) Glaser, T.; Heidemeier, M.; Hahn, F. E.; Pape, T.; Lügger, T. *Z. Naturforsch.* **2003**, 505. (c) Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. *Chem. Commun.* **2006**, 1689. (d) Zhang, J.; Cai, R.; Chen, Z.; Zhou, X. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 321.
83. (a) Veltheer, J. E.; Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12478. (b) Nomiya, K.; Tsuda, K.; Tanabe, Y.; Nagano, H. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *69*, 9. (c) Sunatsuki, Y.; Ohta, H.; Kojima, M.; Ikuta, Y.; Goto, Y.; Matsumoto, N.; Iijima, S.; Akashi, H.; Kaizaki, S.; Dahan, F.; Tuchagues, J.-P. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4154
84. Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; De Cian, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 815.

85. (a) Yoon, J.; Kim, S. K.; Singh, N. J.; Kim, K. S. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 355. (b) Amendola, V.; Boiocchi, M.; Colasson, B.; Fabbrizzi, L.; Douton, M.-J. R.; Ugozzoli, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6920.
86. Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
87. Ver por ejemplo: (a) Franklin, B. R.; Herrick, R. S.; Ziegler, C. J.; Cetin, A.; Barone, N.; Condon, L. R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5902. (b) Schutte, E. J.; Sullivan, B. P.; Chang, C.; Nocera, D. G. *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 2007. (c) Belanger, S.; Hupp, J. T.; Stern, C. L. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1998**, *54*, 1596.
88. Federov, L. A.; Kravtsov, D. N.; Peregudov, A. S. *Russ. Chem. Rev.* **1981**, *50*, 682.
89. (a) Menéndez-Velázquez, A.; García-Granda, S. *Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 193. (b) Bader, R. F. W. in *Atoms in Molecules-A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990. (c) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
90. Por ejemplo: (a) Meiere, S. H.; Harman, W. D. *Organometallics* **2001**, *20*, 3876. (b) Meiere, S. H.; Ding, F.; Friedman, L. A.; Sabat, M.; Harman, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13506. (c) Meiere, S. H.; Keane, J. M.; Gunnoe, T. B.; Sabat, M.; Harman, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2024. (d) Mocella, C. J.; Delafuente, D. A.; Keane, J. M.; Warner, G. R.; Friedman, L. A.; Sabat, M.; Harman, W. D. *Organometallics* **2004**, *23*, 3772. (e) Graham, P. M.; Mocella, C. J.; Sabat, M.; Harman, W. D. *Organometallics* **2005**, *24*, 911. (f) Lis, E. C. Jr.; Delafuente, D. A.; Lin, Y.; Mocella, C. J.; Todd, M. A.; Liu, W.; Sabat, M.; Myers, W. H.; Harman, W. D. *Organometallics* **2006**, *25*, 5051.
91. (a) Pettinari, C.; Marchetti, F.; Pellei, M.; Cingolani, A.; Barba, L.; Cassetta, A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *515*, 119. (b) Pettinari, C.; Pellei, M.; Miliani, M.; Cingolani, A.; Cassetta, A.; Barba, L.; Pifferi, A.; Rivarola, E. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 345.
92. Nitschke, J.; Schmidt, S. P.; Trogler, W. C. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1972.
93. Reimer, K. J.; Shaver, A. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 155.
94. Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe Jr., A. F. *Organometallics*, **1992**, *11*, 3920.
95. Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M. *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85 y 325.
96. Gridnev, A. A.; Mihaltseva, I. M. *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547.
97. (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
98. Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts,

R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

APÉNDICES

Apéndice 1: Datos cristalográficos de los compuestos*Datos cristalográficos del compuesto 1b*

Fórmula	C ₂₀ H ₁₈ F ₃ N ₄ O ₆ ReS
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	685.64
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P121/C1
<i>a</i> (Å)	13.9458(2)
<i>b</i> (Å)	13.27460(10)
<i>c</i> (Å)	14.1729(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	2306.63(5)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1328
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.974
Dimensiones del cristal	0.12 × 0.09 × 0.07 mm ³
μ (mm ⁻¹)	3.954
Temperatura (K)	150(2)
Radiación	λ = 1.54184 Å
Rango de toma de datos, θ (°)	3.61-74.05
Relación datos/parámetros	4393/317
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0357
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.0827

Datos cristalográficos del compuesto 3a

Fórmula	C ₂₅ H ₂₁ N ₄ O ₄ Re·THF
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	683.76
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/C
<i>a</i> (Å)	11.655560(10)
<i>b</i> (Å)	15.77600(10)
<i>c</i> (Å)	15.85090(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	2657.11(3)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1352
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.709
Dimensiones del cristal	0.18 × 0.13 × 0.06 mm ³
μ (mm ⁻¹)	9.293
Temperatura (K)	150(2)
Radiación	λ = 1.54184 Å
Rango de toma de datos, θ (°)	4.15–73.95
Relación datos/parámetros	5064/343
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0424
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.1265

Datos cristalográficos del compuesto 4b

Fórmula	C ₂₉ H ₂₄ F ₃ N ₄ O ₆ ReS·3CH ₂ Cl ₂
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	948.40
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P212121
<i>a</i> (Å)	11.49910(10)
<i>b</i> (Å)	24.9648(2)
<i>c</i> (Å)	27.7265(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	7959.52(11)
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	3724
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.583
Dimensiones del cristal	0.35× 0.10× 0.08 mm ³
μ (mm ⁻¹)	9.126
Temperatura (K)	150(2)
Radiación	λ = 1.54184 Å
Rango de toma de datos, θ (°)	3.19-73.82
Relación datos/parámetros	13904/896
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.0675
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.2001

Datos cristalográficos del compuesto 3c

Fórmula	C ₂₆ H ₂₂ F ₃₀ N ₄ O ₆ ReS
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	380.87
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P121/C1
<i>a</i> (Å)	11.27590(10)
<i>b</i> (Å)	11.67380(10)
<i>c</i> (Å)	21.74410(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	2857.91(4)
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	1488
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.770
Dimensiones del cristal	0.12× 0.09× 0.06 mm ³
μ (mm ⁻¹)	9.592
Temperatura (K)	150(2)
Radiación	λ = 1.54184 Å
Rango de toma de datos, θ (°)	3.93-74.01
Relación datos/parámetros	5433/378
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.0261
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.0906

Datos cristalográficos del compuesto 6a

Fórmula	C ₂₈ H ₂₈ MoN ₄ O ₂
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	548.48
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P121/C1
<i>a</i> (Å)	10.248(5)
<i>b</i> (Å)	11.156(5)
<i>c</i> (Å)	12.019(5)
α (°)	64.658(5)
β (°)	83.164(5)
γ (°)	81.727(5)
<i>V</i> (Å ³)	122.5(10)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	564
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.485
Dimensiones del cristal	0.11x0.07x0.02
μ (mm ⁻¹)	0.568
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.01-25.35
Relación datos/parámetros	4892/316
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , $I > 2\sigma(I)$)	0.0700
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.1615

Datos cristalográficos del compuesto 6c

Fórmula	C ₂₉ H ₂₉ F ₃ MoN ₄ O ₅ S
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	69.856
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	P1
<i>a</i> (Å)	8.9936(4) Å
<i>b</i> (Å)	12.8750(6) Å
<i>c</i> (Å)	14.3875(7) Å
α (°)	71.194(4)°
β (°)	72.412(4)°
γ (°)	71.451(4)°
<i>V</i> (Å ³)	1457.65(12)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	712
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.592
Dimensiones del cristal	0.24x0.13x0.07
μ (mm ⁻¹)	4.926
Temperatura (K)	293(2) K
Radiación	15053
Rango de toma de datos, θ (°)	3.33-70.84
Relación datos/parámetros	5454/392
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.0316
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.0868

Datos cristalográficos del compuesto 6b'

Fórmula	C ₆₁ H ₄₃ BF ₂₄ MoN ₄ O ₂
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1426.74
Sistema cristalino	ortorómbico
Grupo espacial	Pbca
<i>a</i> (Å)	20.731(4)
<i>b</i> (Å)	17.889(3)
<i>c</i> (Å)	32.348(7)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	11997(4)
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	5728
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.580
Dimensiones del cristal	0.29x0.21x0.06
μ (mm ⁻¹)	0.341
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.26-26.02
Relación datos/parámetros	11804/838
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0539
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.1439

Datos cristalográficos del compuesto 5d

Fórmula	C ₂₃ H ₂₅ F ₃ N ₄ MoO ₅ S
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	47.038
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P121/m1
<i>a</i> (Å)	7.7629 (7)
<i>b</i> (Å)	11.3558 (10)
<i>c</i> (Å)	14.5788 (12)
α (°)	90.671 (3)
β (°)	90.671 (3)
γ (°)	90.671 (3)
<i>V</i> (Å ³)	1285.09 (19) Å ³
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	712
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.592
Dimensiones del cristal	0.11 × 0.06 × 0.04
μ (mm ⁻¹)	53
Temperatura (K)	100
Radiación	15053
Rango de toma de datos, θ (°)	3.33-70.84
Relación datos/parámetros	5454/392
<i>R</i> ₁ (F, I>2 σ (I))	0.047
w <i>R</i> ₂ (F ²), todos los datos	0.138

Datos cristalográficos del compuesto 5e

Fórmula	C ₄₀ H ₃₇ AuCl ₂ F ₃ MoN ₄ O ₅ PS
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1137.57
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2(1)
<i>a</i> (Å)	8.151(5)
<i>b</i> (Å)	30.257(5)
<i>c</i> (Å)	16.931(5)
α (°)	90.000(5)
β (°)	91.331(5)
γ (°)	90.000(5)
<i>V</i> (Å ³)	4174(3)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	2232
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.810
Dimensiones del cristal	0.54x0.06x0.02
μ (mm ⁻¹)	4.089
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.20-26.22
Relación datos/parámetros	16410/970
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	526
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.1042

Datos cristalográficos del compuesto 7c

Fórmula	C ₄₀ H ₄₂ F ₃ N ₆ O ₆ ReS
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	978.1
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> (Å)	12.0694(3)
<i>b</i> (Å)	12.4173(4)
<i>c</i> (Å)	19.2661(6)
α (°)	78.624(2)
β (°)	74.171(2)
γ (°)	85.731(2)
<i>V</i> (Å ³)	2722.68(14)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	978.5
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.193
Dimensiones del cristal	0.15 × 0.10 × 0.05 mm ³
μ (mm ⁻¹)	3.954
Temperatura (K)	100(2)
Radiación	λ = 1.54184 Å
Rango de toma de datos, θ (°)	3.63-73.84
Relación datos/parámetros	8414/518
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0216
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.0241

Datos cristalográficos del compuesto 8a

Fórmula	C ₁₅ H ₁₇ N ₆ O ₃ Re
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	515.55
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/m
<i>a</i> (Å)	8.18010(10)
<i>b</i> (Å)	13.2920(2)
<i>c</i> (Å)	8.18520(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	869.20(2)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	496
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.970
Dimensiones del cristal	0.11 × 0.05 × 0.02 mm ³
μ (mm ⁻¹)	13.923
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	λ = 1.54184 Å
Rango de toma de datos, θ (°)	5.53-73.47
Relación datos/parámetros	1733/127
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0234
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.0645

Datos cristalográficos del compuesto 8c

Fórmula	C ₁₆ H ₁₈ F ₃ N ₆ O ₆ ReS
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	665.62
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> (Å)	7.255(5)
<i>b</i> (Å)	12.353(5)
<i>c</i> (Å)	12.700(5)
α (°)	90.442(5)
β (°)	96.590(5)
γ (°)	91.489(5)
<i>V</i> (Å ³)	1130.2(10)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	644
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.956
Dimensiones del cristal	0.12 x 0.12 x 0.05 mm ³
μ (mm ⁻¹)	5.538
Temperatura (K)	150(2)
Radiación	λ = 1.54184 Å
Rango de toma de datos, θ (°)	2.30–25.33
Relación datos/parámetros	4126/302
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0293
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.0859

Datos cristalográficos del compuesto 8b

Fórmula	C ₁₇ H ₂₀ F ₃ N ₆ O ₆ ReS
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	679.65
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/c
<i>a</i> (Å)	7.4097(2)
<i>b</i> (Å)	11.7825(4)
<i>c</i> (Å)	26.2789(10)
α (°)	90.000(0)
β (°)	95.009(5)
γ (°)	90.000(0)
<i>V</i> (Å ³)	2285.50(12)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1320
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.975
Dimensiones del cristal	0.16x0.04x0.02
μ (mm ⁻¹)	5.479
Temperatura (K)	150(2)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	3.37-73.58
Relación datos/parámetros	4222/325
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1433
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.3364

Datos cristalográficos del compuesto 8d

Fórmula	$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{AuClN}_6\text{O}_3\text{PRe}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Peso molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	2105.39
Sistema cristalino	Ortorómbico
Grupo espacial	P212121
a (Å)	15.767(5)
b (Å)	15.898(5)
c (Å)	30.234(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	7579(4)
Z	4
$F(000)$	4024
D_{calcd} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.845
Dimensiones del cristal	0.12× 0.09× 0.06 mm ³
μ (mm^{-1})	7.282
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	$\lambda = 0.71073$ Å
Rango de toma de datos, θ (°)	1.35–25.35
Relación datos/parámetros	13836/856
R_1 ($F, I > 2\sigma(I)$)	0.0509
$wR_2(F^2)$, todos los datos	0.1351

Datos cristalográficos del compuesto 9a

Fórmula	C ₂₃ H ₂₅ N ₆ O ₃ Re
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	619.69
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P121/C1
<i>a</i> (Å)	13.470(5)
<i>b</i> (Å)	11.796(5)
<i>c</i> (Å)	17.600(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	2405.8(15)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1216
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.711
Dimensiones del cristal	0.15x 0.12 x 0.07 mm ³
μ (mm ⁻¹)	5.087
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	λ = 0.71073 Å
Rango de toma de datos, θ (°)	1.76-25.37
Relación datos/parámetros	4424/298
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.0334
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.0975

Datos cristalográficos del compuesto 9b

Fórmula	C ₅₆ H ₄₀ BF ₂₄ N ₆ O ₃ Re·2CH ₂ Cl ₂
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1667.80
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P1
<i>a</i> (Å)	12.092(5)
<i>b</i> (Å)	14.384(5)
<i>c</i> (Å)	21.606(5)
α (°)	77.087(5)
β (°)	86.015(5)
γ (°)	65.851(5)
<i>V</i> (Å ³)	3341(2)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	1644
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.658
Dimensiones del cristal	0.20 x 0.12 x 0.07 mm ³
μ (mm ⁻¹)	2.093
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	λ= 0.71073 Å
Rango de toma de datos, θ (°)	0.97-25.29
Relación datos/parámetros	12111/874
<i>R</i> ₁ (F, I>2σ(I))	0.0605
w <i>R</i> ₂ (F ²), todos los datos	0.1575

Datos cristalográficos del compuesto 9c

Fórmula	C ₅₅ H ₃₈ BF ₂₄ N ₆ O ₃ Re·2CH ₂ Cl ₂
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1653.78
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> (Å)	11.999(5)
<i>b</i> (Å)	14.642(5)
<i>c</i> (Å)	21.311(5)
α (°)	72.274(5)
β (°)	89.696(5)
γ (°)	66.911(5)
<i>V</i> (Å ³)	3252.8(19)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	1628
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.689
Dimensiones del cristal	0.15 x 0.14 x 0.12 mm ³
μ (mm ⁻¹)	2.149
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	λ = 0.71073 Å
Rango de toma de datos, θ (°)	1.01-25.35
Relación datos/parámetros	11973/864
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0361
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.1108

Datos cristalográficos del compuesto 10

Fórmula	C ₂₈ H ₂₈ F ₃ N ₄ O ₆ ReS
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	791.80
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> (Å)	8.2562(3)
<i>b</i> (Å)	11.5415(5)
<i>c</i> (Å)	20.2617(7)
α (°)	104.875(3)
β (°)	91.484(3)
γ (°)	110.267(4)
<i>V</i> (Å ³)	1736.39(12)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	780
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.514
Dimensiones del cristal	0.08x0.05x0.05
μ (mm ⁻¹)	7.915
Temperatura (K)	150(2)
Radiación	1.54180
Rango de toma de datos, θ (°)	4.214-73.625
Relación datos/parámetros	6446/388
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.424
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.1486

Datos cristalográficos del compuesto 10a

Fórmula	C ₃₉ H ₄₁ N ₆ O ₃ Re·tolueno
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	920.11
Sistema cristalino	Ortorómbico
Grupo espacial	Pbca
<i>a</i> (Å)	19.2434(3)
<i>b</i> (Å)	15.2881(2)
<i>c</i> (Å)	28.6367(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	8424.8(2)
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	3728
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.451
Dimensiones del cristal	0.16x0.03x0.02
μ (mm ⁻¹)	6.013
Temperatura (K)	150(2)
Radiación	1.541
Rango de toma de datos, θ (°)	2.763-73.627
Relación datos/parámetros	8171/508
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.0699
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.1435

Datos cristalográficos del compuesto 10b

Fórmula	C ₃₁ H ₃₃ N ₆ O ₃ Re·0.5tolueno
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1538.79
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a (Å)	21.6583(6)
b (Å)	15.1624(5)
c (Å)	21.1537(5)
α (°)	90
β (°)	106.518(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	6660.0(3)
Z	4
F(000)	3076
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.535
Dimensiones del cristal	0.09x0.08x0.08
μ (mm ⁻¹)	3.965
Temperatura (K)	150.0(1)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	2.38-24.705
Relación datos/parámetros	6837/410
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0323
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.0712

Datos cristalográficos del compuesto 12

Fórmula	C ₁₆ H ₁₈ F ₃ N ₆ O ₆ ReS
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	66.562
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	7.428(3)
b (Å)	12.332(5)
c (Å)	12.392(5)
α (°)	94.329(2)
β (°)	95.113(2)
γ (°)	98.155(2)
V (Å ³)	1114.7(8)
Z	2
F(000)	644
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.983
Dimensiones del cristal	0.38X0.14X0.09
μ (mm ⁻¹)	5.615
Temperatura (K)	150.0(1)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	2.459-25.489
Relación datos/parámetros	4372/306
R ₁ (F, I>2 σ (I))	0.0331
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.0790

Datos cristalográficos del compuesto 14c'

Fórmula	C ₃₇ H ₄₅ F ₃ N ₅ O ₇ ReS
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	947.04
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2/c
<i>a</i> (Å)	21.1690(4)
<i>b</i> (Å)	10.1270(2)
<i>c</i> (Å)	37.8350(6)
α (°)	90
β (°)	99.1500(10)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	8007.8(3)
<i>Z</i>	8
<i>F</i> (000)	3808
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.571
Dimensiones del cristal	0.29x0.11x0.05
μ (mm ⁻¹)	3.153
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.95-26.22
Relación datos/parámetros	8230/516
<i>R</i> ₁ (F, I>2 σ (I))	0.0263
w <i>R</i> ₂ (F ²), todos los datos	577

Datos cristalográficos del compuesto 16a

Fórmula	C ₃₂ H ₃₆ N ₅ O ₃ Re
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	724.724.86
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> (Å)	8.4485(2)
<i>b</i> (Å)	11.3309(3)
<i>c</i> (Å)	16.9680(6)
α (°)	80.156(2)
β (°)	88.282(2)
γ (°)	88.123(2)
<i>V</i> (Å ³)	1599.07(8)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	724
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.505
Dimensiones del cristal	0.16x0.16x0.04
μ (mm ⁻¹)	3.838
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.22-27.10
Relación datos/parámetros	7045 / 370
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0282
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.0553

Datos cristalográficos del compuesto 17b

Fórmula	C ₁₆ H ₂₃ F ₃ N ₄ O ₆ PreS
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	673.61
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> (Å)	8.965(5)
<i>b</i> (Å)	11.710(5)
<i>c</i> (Å)	12.379(5)
α (°)	105.885(5)
β (°)	100.370(5)
γ (°)	104.814(5)
<i>V</i> (Å ³)	1163.9(9)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	656
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.922
Dimensiones del cristal	0.23x0.12x0.03
μ (mm ⁻¹)	5.442
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.78-26.40
Relación datos/parámetros	4761 / 289
<i>R</i> ₁ (F, I>2 σ (I))	0.0266
w <i>R</i> ₂ (F ²), todos los datos	0.0640

Datos cristalográficos del compuesto 19

Fórmula	C ₉₂ H ₆₉ BF ₂₄ N ₈ O ₆ P ₂ Re ₂ ·CH ₂ Cl ₂
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	2365.60
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> (Å)	11.8058(2)
<i>b</i> (Å)	18.9552(4)
<i>c</i> (Å)	22.3487(3)
α (°)	82.549(2)
β (°)	79.672(2)
γ (°)	84.678(2)
<i>V</i> (Å ³)	4866.25(15)
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	2330
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.614
Dimensiones del cristal	0.27x0.04x0.01
μ (mm ⁻¹)	6.504
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	2.92-74.05
Relación datos/parámetros	17883 /1223
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.0566
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.1955

Datos cristalográficos del compuesto 20

Fórmula	C ₇₉ H ₅₂ BF ₂₄ N ₄ O ₃ P ₂ Re
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1820.20
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/n
a (Å)	11.65070(10)
b (Å)	18.8112(2)
c (Å)	36.5114(5)
α (°)	90
β (°)	94.2080(10)
γ (°)	90
V (Å ³)	7980.40(15)
Z	4
F(000)	3616
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.515
Dimensiones del cristal	0.19x0.12x0.06
μ (mm ⁻¹)	4.295
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	2.64-73.92
Relación datos/parámetros	15849 / 1027
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0449
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.1445

Datos cristalográficos del compuesto 18c

Fórmula	C ₆₁ H ₃₉ BF ₂₄ N ₄ O ₃ Pre
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	389.99
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	13.8092(3)
b (Å)	16.3315(3)
c (Å)	16.4347(3)
α (°)	111.156(2)
β (°)	105.166(2)
γ (°)	106.655(2)
V (Å ³)	3022.58(10)
Z	8
F(000)	1536
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.714
Dimensiones del cristal	0.08x0.06x0.02
μ (mm ⁻¹)	5.306
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	3.26-73.98
Relación datos/parámetros	11948 / 851
R ₁ (F, I>2 σ (I))	0.0583
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.1486

Datos cristalográficos del compuesto 22

Fórmula	C ₈₂ H ₆₅ BF ₂₄ N ₈ O ₆ P ₂ Re ₂
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	2159.57
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/n
<i>a</i> (Å)	20.578(5)
<i>b</i> (Å)	18.628(5)
<i>c</i> (Å)	26.653(5)
α (°)	90.000(5)
β (°)	105.606(5)
γ (°)	90.000(5)
<i>V</i> (Å ³)	9840(4)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	4248
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.458
Dimensiones del cristal	0.12x0.05x0.02
μ (mm ⁻¹)	2.585
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.35-26.32
Relación datos/parámetros	17966 / 1121
<i>R</i> ₁ (F, I>2 σ (I))	0.0730
w <i>R</i> ₂ (F ²), todos los datos	0.2295

Datos cristalográficos del compuesto 24

Fórmula	C ₁₇ H ₁₂ F ₃ N ₄ O ₆ ReS
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	64.357
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P121/c1
<i>a</i> (Å)	11.86078(12)
<i>b</i> (Å)	6.81820(10)
<i>c</i> (Å)	25.4623(3)
α (°)	90
β (°)	102.2330(10)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	2012.36(4)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	1232
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	2.124
Dimensiones del cristal	0.10X0.03X0.02
μ (mm ⁻¹)	13.460
Temperatura (K)	150(2)
Radiación	1.541844
Rango de toma de datos, θ (°)	3.548-73.618
Relación datos/parámetros	3834/293
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0345
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.0646

Datos cristalográficos del compuesto 24a

Fórmula	C ₁₆ H ₁₁ N ₄ O ₃ Re
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	493.49
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> (Å)	7.780
<i>b</i> (Å)	7.940
<i>c</i> (Å)	12.646
α (°)	91.41
β (°)	100.55
γ (°)	91.31
<i>V</i> (Å ³)	767.4
<i>Z</i>	2
<i>F</i> (000)	468
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	2.136
Dimensiones del cristal	0.12x0.11x0.10
μ (mm ⁻¹)	7.940
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	2.57-32.12
Relación datos/parámetros	4938/217;
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.0405
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.0614

Datos cristalográficos del compuesto 27

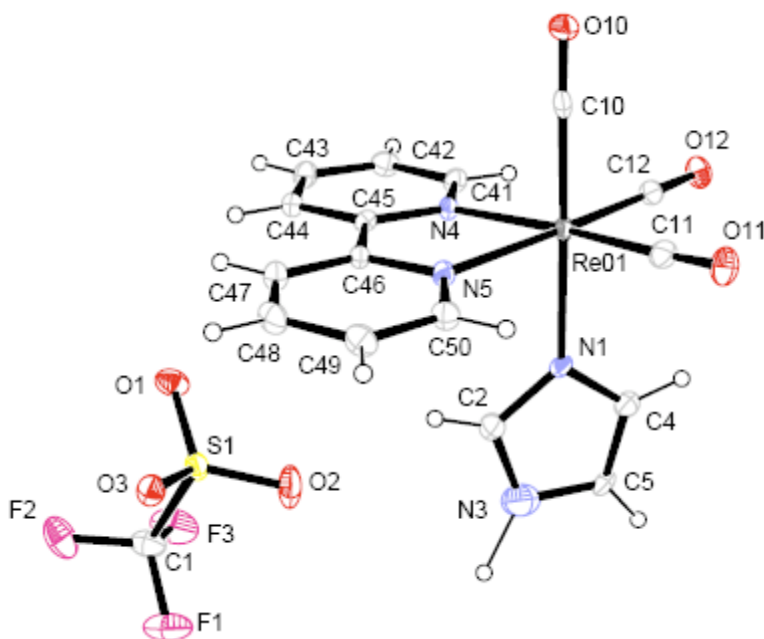
Fórmula	C ₃₀ H ₁₉ F ₃ N ₆ O ₉ Re ₂ S
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	106.897
Sistema cristalino	ortorómbico
Grupo espacial	PC21n
<i>a</i> (Å)	18.978
<i>b</i> (Å)	10.373
<i>c</i> (Å)	16.684
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3284.4
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	2024
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	2.162
Dimensiones del cristal	0.11x0.11x0.09
μ (mm ⁻¹)	7.509
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	2.23-32.09
Relación datos/parámetros	9828/388
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.0534
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.0660

Datos cristalográficos del compuesto 30

Fórmula	C ₉₂ H ₆₃ BF ₂₄ Mo ₂ N ₈ O ₄ Sn
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	2140.88
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P121/c1
<i>a</i> (Å)	13.685(5)
<i>b</i> (Å)	19.135(5)
<i>c</i> (Å)	35.816(5)
α (°)	90.000(5)
β (°)	108.095(5)
γ (°)	90.000(5)
<i>V</i> (Å ³)	8915(4)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	4268
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.595
Dimensiones del cristal	0.14x0.13x0.10
μ (mm ⁻¹)	0.664
Temperatura (K)	150(2)
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	0.41-25.35
Relación datos/parámetros	16259/1164
<i>R</i> ₁ (<i>F</i> , <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0807
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²), todos los datos	0.1675

Apéndice 2: Datos del análisis topológico de los compuestos incluidos en el Capítulo 4

Estructura molecular del compuesto **24**:



Compuesto 24

BONDS OR (3,-1), RINGS OR (3,1) AND CAGES OR (3,3) CRITICAL POINTS:

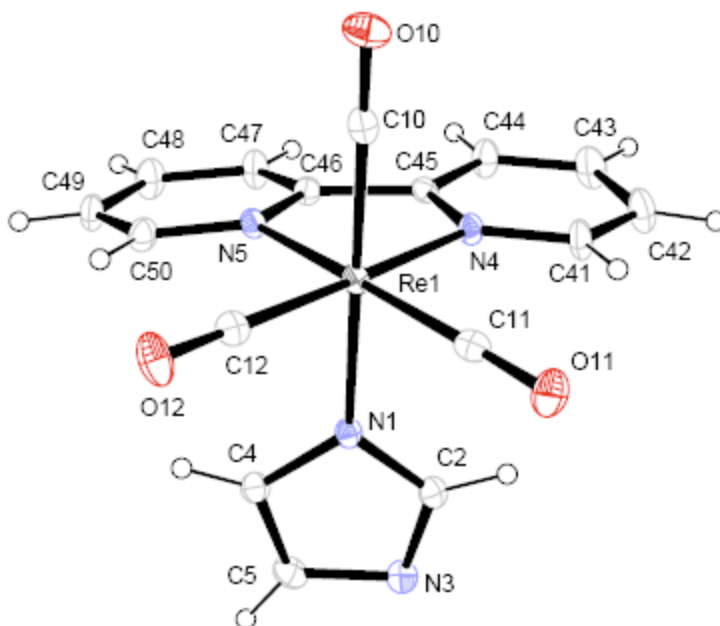
CP type ellipt.	Bond (if b.c.p.)		Rho (e/A ³)	Hessian Eigenvalues (e/A ⁵)			Bond
-----	-----		-----	-----			
(3,-1) 0.029	RE1	C10	0.572	-2.372	-2.306	11.932	
(3,-1) 0.003	RE1	O11	0.594	-2.520	-2.512	12.560	
(3,-1) 0.240	RE1	N5	0.416	-1.638	-1.321	9.390	
(3,-1) 0.219	RE1	N4	0.395	-1.527	-1.253	8.813	
(3,-1) 0.024	RE1	N1	0.361	-1.381	-1.348	8.186	
(3,+1)			0.314	-1.005	0.780	3.797	

Apéndices

(3,-1)	RE1	C12	0.575	-2.385	-2.271	11.963
0.050						
(3,+1)			0.293	-0.858	1.208	2.103
(3,-1)	C10	O10	2.633	-19.754	-19.732	91.356
0.001						
(3,-1)	O11	C11	2.575	-18.729	-18.728	84.404
0.000						
(3,-1)	C2	N1	1.694	-8.714	-8.232	15.736
0.059						
(3,+1)			0.645	-2.337	4.108	4.725
(3,-1)	C2	N3	1.864	-9.493	-9.050	13.733
0.049						
(3,+1)			0.324	-0.945	1.976	2.311
(3,-1)	C44	C43	1.565	-7.434	-7.165	11.176
0.038						
(3,-1)	C44	C45	1.482	-6.998	-6.743	11.564
0.038						
(3,-1)	N5	C50	1.601	-8.243	-7.974	16.409
0.034						
(3,+1)			0.305	-0.882	1.942	2.125
(3,-1)	N5	C46	1.900	-9.644	-7.858	13.765
0.227						
(3,-1)	N4	C41	1.723	-8.827	-8.460	15.894
0.043						
(3,-1)	N4	C45	1.917	-9.667	-8.765	13.369
0.103						
(3,+1)			0.106	-0.207	0.020	1.091
(3,+1)			0.106	-0.208	0.016	1.096
(3,-1)	C50	C49	1.515	-7.172	-6.909	11.408
0.038						
(3,-1)	C41	C42	1.466	-6.877	-6.599	11.730
0.042						
(3,-1)	N1	C4	1.799	-9.206	-8.719	14.822
0.056						
(3,-1)	C4	C5	1.644	-7.848	-7.423	10.686
0.057						
(3,-1)	C5	N3	1.707	-8.776	-8.268	15.763
0.061						
(3,-1)	C47	C48	1.513	-7.160	-6.908	11.427
0.036						
(3,-1)	C47	C46	1.373	-6.408	-6.169	11.897
0.039						
(3,-1)	C49	C48	1.545	-7.328	-7.077	11.256
0.035						
(3,-1)	C43	C42	1.497	-7.064	-6.776	11.550
0.042						
(3,-1)	C46	C45	1.472	-6.862	-4.811	11.378
0.426						
(3,-1)	C12	O12	2.689	-20.690	-20.612	97.497
0.004						
(3,-1)	S1	O1	1.838	-8.044	-7.994	36.632
0.006						
(3,-1)	S1	O3	1.783	-7.449	-7.397	31.225
0.007						
(3,-1)	S1	O2	1.890	-8.645	-8.595	41.849
0.006						
(3,-1)	S1	C1	0.923	-3.392	-3.389	9.191
0.001						

(3,-1)	F1	C1	1.818	-9.522	-9.464	18.152
0.006						
(3,-1)	F2	C1	1.726	-9.205	-9.134	18.747
0.008						
(3,-1)	F3	C1	1.844	-9.621	-9.583	18.308
0.004						

Estructura molecular del compuesto **24a**:



Compuesto 24a

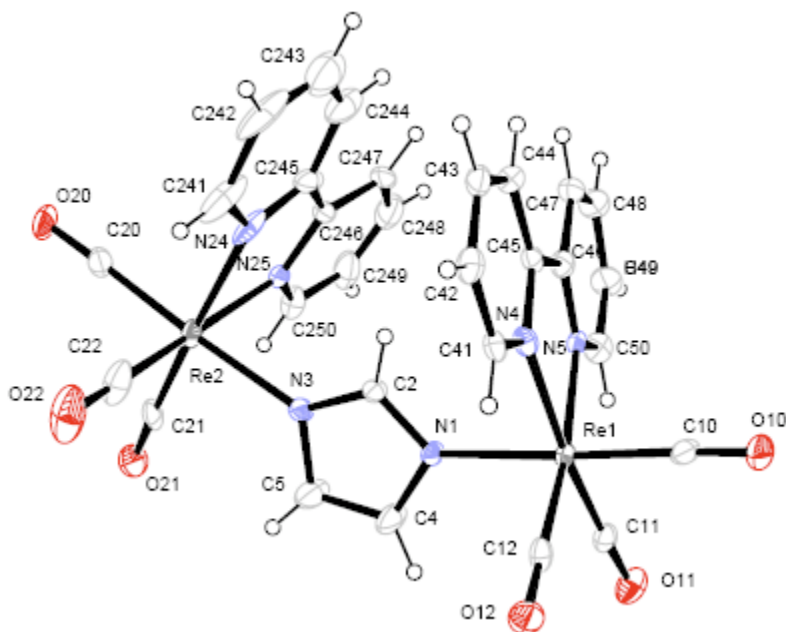
BONDS OR (3,-1), RINGS OR (3,1) AND CAGES OR (3,3) CRITICAL POINTS:

CP type ellipt.	Bond (if b.c.p.)		Rho (e/A ³)	Hessian Eigenvalues (e/A ⁵)			Bond
-----	-----		-----	-----			
(3,-1)	RE1	C12	0.658	-2.884	-2.883	14.053	
0.000							
(3,-1)	RE1	C10	0.621	-2.675	-2.660	13.184	
0.006							
(3,-1)	RE1	N4	0.339	-1.239	-1.192	7.416	
0.040							
(3,-1)	RE1	N1	0.375	-1.429	-1.347	8.472	
0.061							
(3,-1)	RE1	C11	0.649	-2.835	-2.825	13.848	
0.004							
(3,+1)			0.177	-0.421	0.819	1.368	

Apéndices

(3,-1)	RE1	N5	0.328	-1.186	-1.139	7.099
0.042						
(3,-1)	C12	O12	2.238	-13.172	-13.172	43.434
0.000						
(3,-1)	O10	C10	2.318	-14.392	-14.391	52.984
0.000						
(3,+1)			0.347	-0.942	2.137	2.383
(3,-1)	N4	C45	1.777	-9.053	-8.698	15.210
0.041						
(3,-1)	N4	C41	1.902	-9.641	-9.318	13.452
0.035						
(3,+1)			0.614	-2.180	3.871	4.433
(3,+1)			0.075	-0.135	0.079	0.839
(3,-1)	N1	C4	1.664	-8.532	-8.042	16.022
0.061						
(3,-1)	N1	C2	1.880	-9.436	-7.428	14.198
0.270						
(3,-1)	N3	C5	1.645	-8.466	-7.978	16.177
0.061						
(3,-1)	N3	C2	1.835	-9.379	-8.950	14.474
0.048						
(3,-1)	O11	C11	2.267	-13.604	-13.603	46.860
0.000						
(3,-1)	C42	C41	1.491	-7.015	-6.748	11.627
0.039						
(3,-1)	C42	C43	1.534	-7.089	-6.530	11.504
0.086						
(3,-1)	C45	C46	1.242	-5.678	-5.458	11.971
0.040						
(3,-1)	N5	C46	1.786	-9.149	-8.848	14.550
0.034						
(3,-1)	N5	C50	1.907	-9.657	-9.345	13.384
0.033						
(3,+1)			0.336	-0.990	2.203	2.274
(3,-1)	C46	C47	1.506	-7.128	-6.878	11.417
0.036						
(3,-1)	C50	C4	0.079	-0.174	-0.090	1.015
0.926						
(3,-1)	C50	C49	1.560	-7.407	-7.126	11.223
0.039						
(3,-1)	C5	C4	1.534	-7.286	-6.949	11.253
0.048						
(3,-1)	C43	C44	1.565	-7.324	-7.011	11.419
0.045						
(3,-1)	C48	C47	1.529	-7.231	-6.939	11.407
0.042						
(3,-1)	C48	C49	1.514	-7.151	-6.862	11.479
0.042						

Estructura molecular del catión presente en el compuesto **27**:



Compuesto 27

BONDS OR (3,-1), RINGS OR (3,1) AND CAGES OR (3,3) CRITICAL POINTS:

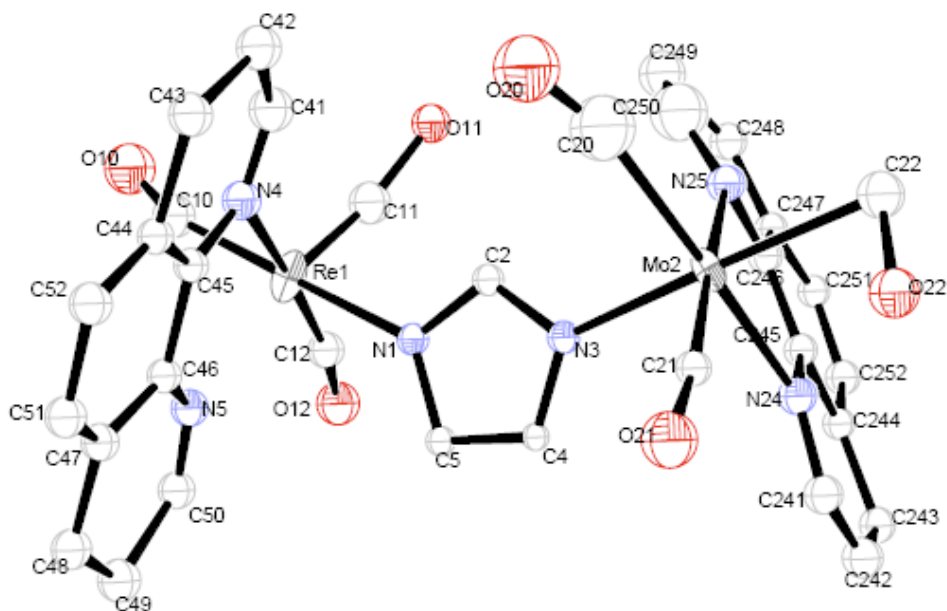
CP type ellipt.	Bond (if b.c.p.)		Rho (e/A ³)	Hessian Eigenvalues (e/A ⁵)			Bond
-----	-----		-----	-----			-----
(3,-1)	RE2	N3	0.330	-1.195	-1.177	7.179	
0.015							
(3,-1)	RE2	N25	0.356	-1.344	-1.292	7.985	
0.040							
(3,-1)	RE2	C22	0.732	-3.220	-2.655	15.064	
0.213							
(3,-1)	RE2	C20	0.695	-3.057	-2.760	14.491	
0.108							
(3,-1)	RE2	N24	0.311	-1.084	-1.026	6.528	
0.056							
(3,-1)	RE2	C21	0.669	-2.943	-2.929	14.275	
0.005							
(3,-1)	RE1	C11	0.666	-2.932	-2.917	14.223	
0.005							
(3,-1)	RE1	C12	0.646	-2.809	-2.795	13.746	
0.005							
(3,-1)	RE1	N1	0.345	-1.286	-1.260	7.664	
0.020							

Apéndices

(3,-1)	RE1	N5	0.359	-1.353	-1.302	8.048
0.039						
(3,-1)	RE1	C10	0.754	-3.465	-3.457	16.212
0.002						
(3,-1)	RE1	N4	0.350	-1.286	-1.248	7.733
0.031						
(3,+1)			0.188	-0.457	0.837	1.543
(3,+1)			0.692	-2.540	4.292	5.068
(3,-1)	N3	C2	1.881	-9.551	-9.030	13.740
0.058						
(3,-1)	N3	C5	1.809	-9.240	-8.706	14.676
0.061						
(3,+1)			0.186	-0.454	0.918	1.439
(3,+1)			0.342	-1.013	2.224	2.328
(3,-1)	N25	C246	1.755	-9.009	-8.698	14.900
0.036						
(3,-1)	N25	C250	1.857	-9.459	-9.175	13.757
0.031						
(3,-1)	C11	O11	2.249	-13.328	-13.327	44.672
0.000						
(3,-1)	C12	O12	2.399	-15.686	-15.686	62.714
0.000						
(3,-1)	N1	C2	1.870	-9.503	-8.957	13.870
0.061						
(3,-1)	N1	C4	1.907	-9.631	-9.107	13.376
0.058						
(3,+1)			0.494	-1.880	1.874	4.625
(3,-1)	C22	O22	2.205	-11.920	-10.514	29.970
0.134						
(3,+1)			0.335	-0.988	2.161	2.317
(3,-1)	C42	C43	1.608	-7.660	-7.392	10.902
0.036						
(3,-1)	C42	C41	1.469	-6.924	-6.637	11.631
0.043						
(3,-1)	N5	C50	1.867	-9.506	-9.189	13.827
0.035						
(3,+1)			0.330	-0.970	2.079	2.299
(3,-1)	N5	C46	1.772	-9.084	-8.782	14.672
0.034						
(3,-1)	C20	O20	2.205	-12.659	-12.632	39.201
0.002						
(3,-1)	C10	O10	2.083	-11.167	-11.167	26.785
0.000						
(3,-1)	N24	C245	1.943	-9.772	-9.445	12.891
0.035						
(3,+1)			0.337	-1.001	2.018	2.526
(3,-1)	N24	C241	1.643	-8.470	-8.205	16.066
0.032						
(3,-1)	C5	C4	1.563	-7.416	-6.949	11.213
0.067						
(3,-1)	C21	O21	2.417	-15.965	-15.965	64.763
0.000						
(3,-1)	N4	C45	1.760	-9.033	-8.725	14.862
0.035						
(3,-1)	N4	C41	1.868	-9.512	-9.209	13.818
0.033						
(3,-1)	C50	C49	1.547	-7.343	-7.069	11.280
0.039						

(3,-1)	C47	C46	1.436	-6.765	-6.526	11.658
0.037						
(3,-1)	C47	C48	1.565	-7.434	-7.165	11.167
0.038						
(3,-1)	C47	C244	0.026	-0.033	-0.030	0.335
0.093						
(3,+1)			0.022	-0.025	0.049	0.211
(3,-1)	C45	C44	1.493	-7.063	-6.804	11.476
0.038						
(3,-1)	C45	C46	1.252	-5.771	-5.544	11.913
0.041						
(3,-1)	C43	C44	1.582	-7.516	-7.228	11.122
0.040						
(3,-1)	C249	C248	1.798	-8.613	-8.277	9.429
0.041						
(3,-1)	C249	C250	1.537	-7.286	-6.998	11.348
0.041						
(3,-1)	C246	C247	1.381	-6.464	-6.219	11.821
0.039						
(3,-1)	C246	C245	1.343	-6.258	-6.010	11.883
0.041						
(3,-1)	C247	C248	1.542	-7.297	-6.996	11.372
0.043						
(3,-1)	C49	C48	1.513	-7.147	-6.857	11.489
0.042						
(3,+1)			0.016	-0.021	0.024	0.174
(3,-1)	C245	C244	1.465	-6.887	-6.571	11.705
0.048						
(3,-1)	C244	C243	1.893	-9.091	-8.756	8.340
0.038						
(3,-1)	C241	C242	1.355	-6.322	-6.073	11.898
0.041						
(3,-1)	C242	C243	1.540	-7.288	-7.005	11.373
0.040						
(3,-1)	S1	C1	1.147	-4.248	-4.014	9.647
0.058						
(3,-1)	S1	O1	2.418	-11.558	-6.339	58.933
0.823						
(3,-1)	S1	C71	2.669	-11.705	-5.942	35.132
0.970						
(3,-1)	C1	F1	2.001	-10.243	-10.181	23.043
0.006						
(3,-1)	C1	F2	2.428	-16.457	-16.293	74.022
0.010						
(3,-1)	C1	C3	1.268	-5.532	-5.152	11.895
0.074						
(3,-1)	O3	C71	3.285	-26.238	-20.149	122.584
0.302						
(3,-1)	N2	C72	2.377	-11.375	-6.401	13.654
0.777						
(3,-1)	O1	C72	2.516	-12.612	-5.293	26.283
1.382						

Estructura molecular del catión presente en el compuesto **29**:



Compuesto 29

BONDS OR (3,-1), RINGS OR (3,1) AND CAGES OR (3,3) CRITICAL POINTS:

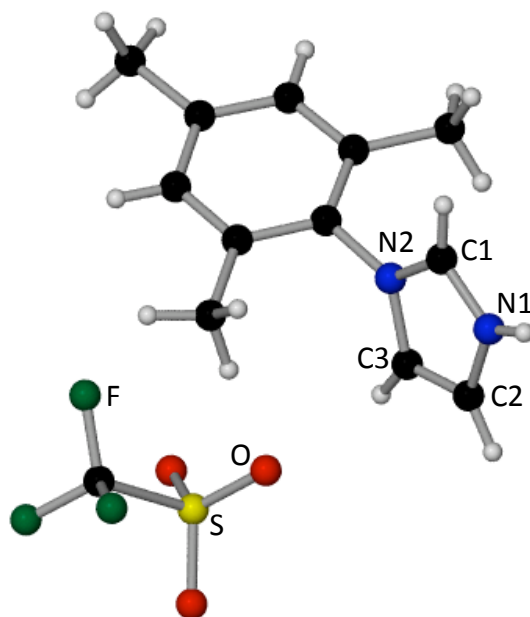
CP type ellipt.	Bond (if b.c.p.)		Rho (e/A ³)	Hessian Eigenvalues (e/A ⁵)			Bond
-----	-----		-----	-----			
(3,-1)	RE1	N1	0.406	-1.570	-1.537	9.404	
0.021							
(3,-1)	RE1	N5	0.207	-0.578	-0.486	3.446	
0.189							
(3,+1)			0.139	-0.282	0.512	0.972	
(3,-1)	RE1	N4	0.296	-1.014	-0.971	6.110	
0.044							
(3,-1)	RE1	C12	1.046	-5.286	-5.122	21.536	
0.032							
(3,-1)	RE1	C10	0.521	-2.082	-2.063	10.698	
0.009							
(3,-1)	RE1	C11	0.920	-4.410	-4.075	19.459	
0.082							
(3,+1)			0.496	-1.480	1.470	4.316	
(3,-1)	MO2	N3	0.323	-1.225	-1.207	7.271	
0.015							
(3,-1)	MO2	C21	0.596	-2.586	-2.574	12.323	
0.005							
(3,+1)			0.188	-0.504	1.183	1.551	

(3,-1)	MO2	N25	0.340	-1.302	-1.222	7.670
0.065						
(3,-1)	MO2	N24	0.393	-1.616	-1.560	9.302
0.036						
(3,-1)	MO2	C22	0.400	-1.500	-1.215	7.792
0.235						
(3,-1)	MO2	C20	0.388	-1.464	-1.455	7.607
0.007						
(3,-1)	N1	C2	1.891	-9.564	-9.050	13.225
0.057						
(3,+1)			0.716	-2.653	4.412	5.187
(3,-1)	N1	C5	1.877	-9.493	-9.046	13.107
0.049						
(3,-1)	N5	C46	1.242	-6.153	-5.810	16.453
0.059						
(3,+1)			0.379	-1.161	2.064	3.040
(3,-1)	N5	C50	3.009	-22.554	-22.197	94.704
0.016						
(3,-1)	C49	C48	1.690	-8.131	-7.938	9.983
0.024						
(3,-1)	C50	C50	1.711	-8.204	-7.844	10.292
0.046						
(3,+1)			0.308	-0.868	1.800	2.117
(3,-1)	C46	C45	1.741	-8.370	-8.149	9.646
0.027						
(3,-1)	C46	C47	1.583	-7.539	-7.247	10.940
0.040						
(3,-1)	C2	N3	2.049	-10.175	-9.683	13.848
0.051						
(3,+1)			0.011	-0.014	0.047	0.098
(3,-1)	C4	N3	2.009	-9.977	-9.526	12.912
0.047						
(3,-1)	C4	C5	1.380	-6.466	-5.996	11.737
0.078						
(3,-1)	C48	C47	1.286	-5.950	-5.704	11.885
0.043						
(3,-1)	C43	C42	1.604	-7.699	-7.570	10.595
0.017						
(3,+1)			0.306	-0.899	1.670	2.501
(3,-1)	C43	C44	1.402	-6.591	-6.399	11.688
0.030						
(3,-1)	C42	C41	1.457	-6.912	-6.725	11.450
0.028						
(3,-1)	N4	C45	1.808	-9.259	-9.002	14.413
0.029						
(3,-1)	N4	C41	1.824	-9.325	-9.082	13.781
0.027						
(3,-1)	C51	C52	1.549	-7.403	-7.250	10.963
0.021						
(3,-1)	C51	C47	1.305	-6.066	-5.861	11.856
0.035						
(3,-1)	C45	C44	1.216	-5.546	-5.229	11.920
0.061						
(3,-1)	C44	C52	1.546	-7.367	-7.179	11.066
0.026						
(3,-1)	C12	O12	1.567	-8.431	-8.380	18.451
0.006						

Apéndices

(3,-1) 0.673	C12	C57	0.542	-1.879	-1.123	6.677
(3,-1) 0.000	O21	C21	2.311	-14.337	-14.336	52.630
(3,-1) 0.057	C246	N25	1.863	-9.314	-8.808	13.501
(3,-1) 0.049	C246	C245	1.323	-6.142	-5.854	11.915
(3,+1)			0.279	-0.775	1.753	1.821
(3,+1)			0.419	-1.229	2.111	3.217
(3,-1) 0.059	C246	C247	1.261	-5.790	-5.468	11.932
(3,-1) 0.035	N24	C245	2.040	-10.145	-9.806	13.568
(3,+1)			0.338	-0.997	2.062	2.380
(3,-1) 0.029	N24	C241	1.497	-7.692	-7.473	16.524
(3,-1) 0.048	C245	C244	1.346	-6.266	-5.982	11.874
(3,-1) 0.028	C243	C244	1.539	-7.329	-7.131	11.118
(3,-1) 0.026	C243	C242	1.622	-7.775	-7.579	10.562
(3,-1) 0.028	C244	C252	1.287	-5.975	-5.810	11.872
(3,-1) 0.034	C248	C247	1.475	-6.977	-6.749	11.437
(3,-1) 0.073	C248	C249	1.361	-6.312	-5.885	11.895
(3,-1) 0.028	C247	C251	1.689	-8.102	-7.883	10.128
(3,-1) 0.020	C251	C252	1.695	-8.160	-7.997	9.929
(3,-1) 0.021	C242	C241	1.645	-7.907	-7.742	10.310
(3,-1) 0.003	C22	O22	2.548	-18.295	-18.238	81.483
(3,-1) 0.000	O20	C20	2.764	-22.327	-22.326	108.461
(3,-1) 0.150	O11	C11	1.473	-7.827	-6.806	19.906
(3,-1) 0.000	O10	C10	2.969	-26.195	-26.191	132.583
(3,-1) 0.022	C250	C249	2.295	-10.451	-10.230	8.978
(3,-1) 0.041	C11	C57	2.085	-9.976	-9.579	5.106
(3,-1) 0.016	S48	F49	4.201	-47.765	-47.008	291.693
(3,-1) 0.016	S48	C55	0.934	-3.500	-3.445	9.224
(3,-1) 0.119	F49	F50	3.787	-34.717	-31.038	121.029
(3,-1) 1.150	F49	F51	2.066	-12.930	-6.013	46.657
(3,-1) 0.007	O53	C55	1.715	-9.045	-8.982	16.774

Apéndice 3: Estructura de rayos X de la sal de imidazolio [NH-NMesIm]OTf

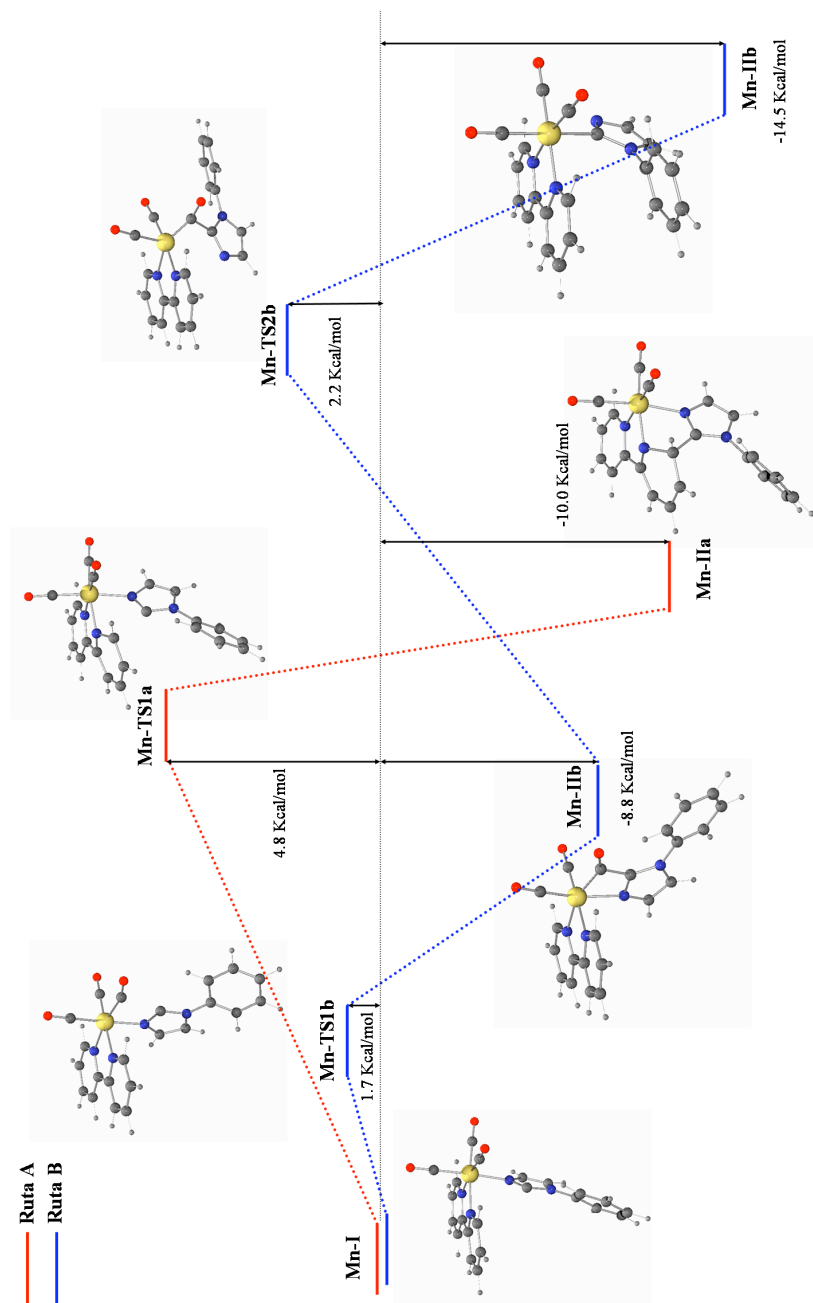


Distancias de enlace (Å)			
N1-C1	1.320(2)	N2-C3	1.374(2)
C1-N2	1.333(2)	N1-C2	1.378(4)
C2-C3	1.347(2)		
Ángulos de enlace (°)			
N2-C1-N1	108.19(15)	C1-N2-C3	108.35(13)
N2-C3-C2	106.95(14)	C3-C2-N1	106.94(15)
C1-N1-C2	109.57(14)		

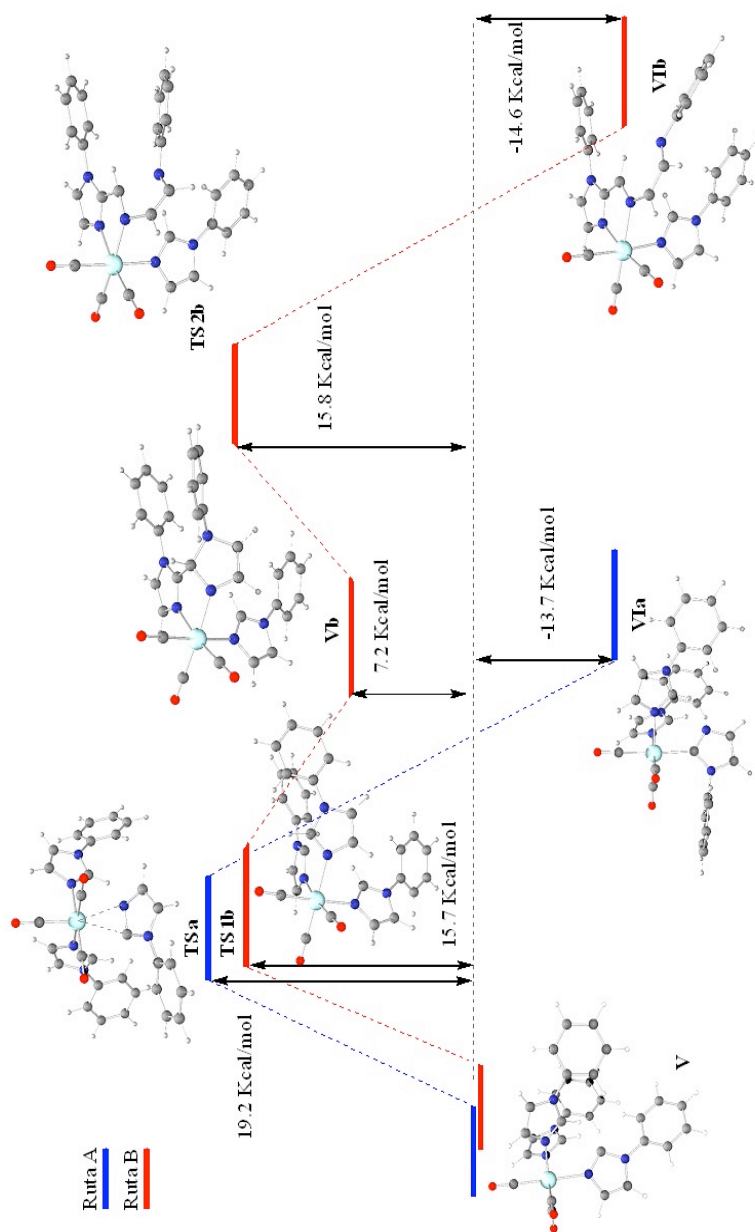
Datos cristalográficos de la sal de imidazolio [NH-NMesIM]OTf

Fórmula	C ₅₂ H ₆₀ F ₁₂ N ₈ O ₁₂ S ₄
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1345.32
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/c
<i>a</i> (Å)	12.216(3)
<i>b</i> (Å)	10.263(2)
<i>c</i> (Å)	12.266(3)
α (°)	90
β (°)	103.292(3)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1496.7(6)
<i>Z</i>	4
<i>F</i> (000)	696
<i>D</i> _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.493
Dimensiones del cristal	0.45x0.20x0.20
μ (mm ⁻¹)	0.262
Temperatura (K)	(293(2))
Radiación	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.71-26.43
Relación datos/parámetros	3071 / 203
<i>R</i> ₁ (F, <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0320
w <i>R</i> ₂ (F ²), todos los datos	0.0836

Apéndice 4: Perfil de reacción correspondiente a la desprotonación del complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-RIm})]^+$



Apéndice 5: Perfil de reacción correspondiente a la desprotonación del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-PhIm})_3]^+$



Apéndice 6: Publicaciones derivadas de los resultados incluidos en esta Memoria

J|A|C|S
COMMUNICATIONS

Published on Web 04/09/2008

Pyridine Ring Opening at Room Temperature at a Rhenium Tricarbonyl Bipyridine Complex

Miguel A. Huertos, Julio Pérez,* and Lucía Riera*

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica-IUQOEM, Facultad de Química, Universidad de Oviedo-CSIC, 33006 Oviedo, Spain

Received March 5, 2008; E-mail: japm@uniovi.es; lrm@fq.uniovi.es

The cleavage of the C–N bond of pyridine derivatives is a challenging task, and the homogeneous, metal-mediated C–N bond cleavage of pyridines has been accomplished only with a few, highly reactive early transition metal complexes.¹

Bipy and phen have been known for more than one century. These ligands form very stable, five-membered chelate rings with transition metals. Complexes containing *fac*-Re(CO)₃(N–N) (N–N = bipy or phen) fragments are particularly stable and have been widely used in bioinorganic chemistry,² supramolecular chemistry,³ and catalysis of CO₂ reduction⁴ among other areas. Activation of their bipy or phen ligands remains very rare,⁵ and cleavage of their pyridine C–N bonds is unknown. Herein we disclose an activation of bipy and phen ligands at Re(CO)₃(N–N) fragments which, for the bipy complex, ends in C–N cleavage of one of the pyridine rings.

The compound [Re(CO)₃(MeIm)(bipy)]OTf (**1a**) was prepared by reaction of [Re(OTf)(CO)₃(bipy)]⁶ with *N*-methylimidazole. When **1a** was treated with KN(SiMe₃)₂ in THF at –78°, a neutral product was formed, as evidenced by shifts in the IR spectra to lower ν (CO) values, which was too unstable for isolation. The addition of MeOTf (excess) in CH₂Cl₂ afforded a mixture from which the triflate salt **4** could be isolated.

Compound **4** was fully characterized, including an X-ray structural determination (see Figure 1). The cationic complex consists of a *fac*-Re^I(CO)₃ fragment bonded to the three nitrogen atoms of a tridentate ligand. The latter can be described as a central cyclopentadienyl bridgehead group and three different N-donor arms: an *N*-methylimidazole, a pyridine, and a dimethylamine. The most striking feature of this structure is the fact that, in the overall reaction, one of the pyridine rings of the bipy chelate underwent nitrogen extrusion to afford a 2,4-cyclopentadienyldimethylamine unit. The facts that no similar transformation was known, that pyridine C–N bond cleavage took place under very mild conditions, and that the starting metal complex is an easily available, very stable species prompted us to further study this reaction.

Thus, when [Re(CO)₃(MesIm)(bipy)]OTf (**1c**), the mesitylimidazole analogue of **1a**, was allowed to react with KN(SiMe₃)₂ (Scheme 1), the neutral product **2c** was stable enough for isolation. The IR showed ν (CO) bands at 2005, 1893, and 1886 cm^{–1}, consistent with the formation of a neutral compound. The ¹H and ¹³C NMR spectra of **2c** featured distinct signals for every nucleus of the bipy moiety and for each of the three methyl groups of the mesityl substituent. The three carbonyl ligands appeared also as three singlets in the ¹³C NMR spectrum. These features reflect the asymmetry of the molecule of **2c** and therefore indicate that the reaction involved a transformation of the bipy ligand. The X-ray determination of the structure of

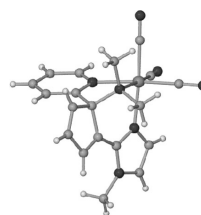


Figure 1. Molecular structure of the cation present in **4**.

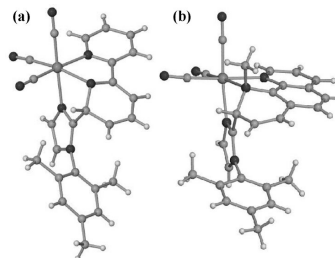
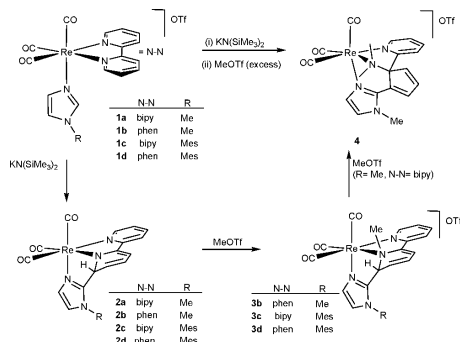


Figure 2. Molecular structure of **2c** (a) and the cation of **3d** (b).

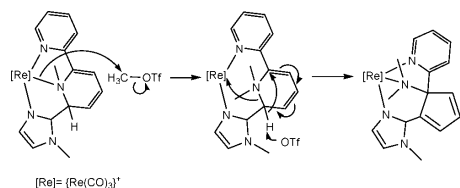
2c (Figure 2a) demonstrated the presence of a bond between the C(2) carbon of the imidazole moiety and C(3) of bipy. As a result, the latter has become an sp³-hybridized carbon, and the aromaticity of the pyridine ring was lost. In solution, this is reflected in a large upfield shift of three of the signals of the bipy in ¹H NMR (at 4.87, 5.52, and 6.34 ppm) and ¹³C NMR (70.1 ppm for the sp³ C). The nitrogen atom adjacent to the pyridine carbon that underwent the coupling is now part of an amido ligand. The phenanthroline analogue of **1c**, [Re(CO)₃(MesIm)(phen)]OTf (**1d**), reacted with KN(SiMe₃)₂ in a similar way, affording complex **2d**, whose spectral features indicate isostructurality with **2c**. The reactions of **2c,d** with the equimolar amounts of MeOTf in CH₂Cl₂ afforded stable products **3c,d** (Scheme 1), which were spectroscopically characterized; in addition, the structure of **3d** was determined by X-ray diffraction (Figure 2b). The results showed that methylation at nitrogen transformed the amido-like nitrogen of **2c,d** into an amine ligand in the cationic complexes of **3c,d**. Compounds **3c,d** did not further react with MeOTf.

In view of the results with the mesitylimidazole complexes discussed above, we returned our attention to the transformation from **1a** to **4**, trying to find out if species akin to **2c** and **3c**

Scheme 1



Scheme 2



could be involved as intermediates. The putative neutral product of the deprotonation of **1a** displayed IR $\nu(\text{CO})$ bands (2005, 1892, and 1884 cm^{-1}) almost identical to those of **2c**. Furthermore, its ^1H NMR spectrum displayed three signals in the range of 4.96–5.53 ppm, attributable to the dearomatized bipy hydrogens, very similar to those observed for **2c** (see above). As mentioned before, reaction of the methylimidazole-derived intermediate **2a** with MeOTf produced **4**. Using a single equivalent of MeOTf did not allow the isolation of a stable product. However, when the analogue methylimidazole phen complex $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{MeIm})(\text{phen})]\text{OTf}$ (**1b**) was deprotonated and the resulting intermediate was treated with MeOTf , the monomethylated compound **3b** could be isolated. Its spectroscopic characterization indicated a structure like those of **3c,d**. Compound **3b** did not react with a second equivalent of MeOTf , suggesting that the central aromatic ring of phen is an obstacle for the rearrangement that ends in nitrogen extrusion.

The results discussed above suggest that the latter step in the transformation from the *N*-methylimidazole bipyridine compound **1a** to the *N*-extruded compound **4** is a second at-nitrogen methylation of a compound like **3c**. In the absence of mechanistic evidence, Scheme 2 shows a rationale for the observed transformation.

In the previously known C–N activation processes referred to in the introductory paragraph, the initial coordination of pyridine in a $\kappa^2(\text{C},\text{N})$ fashion to the early transition metal center disrupts pyridine aromaticity. In contrast, in our system, pyridine dearomatization, along with generation of a highly nucleophilic amido nitrogen (which will undergo subsequent methylation), results from intramolecular attack of the carbenoid anion generated by deprotonation of the imidazole ligand.

The C–C coupling between the C-deprotonated imidazole and bipy stands in contrast with the reactivity reported in 2007 by Ruiz and Perandones.⁷ These authors found that deprotonation of *N*-alkylimidazoles in $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{bipy})$ complexes similar to **1a** afforded, after subsequent reprotonation, a C-coordinated *N*-heterocyclic carbene ligand. Our findings show that moving from manganese to rhenium results in that the putative carbenoid intermediate would attack the adjacent bipy or phen ligand, presumably because the cleavage of the $\text{Re}-\text{N}$ bond is more difficult than that of $\text{Mn}-\text{N}$.

In summary, we have found that treatment of $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{MeIm})(\text{bipy})]\text{OTf}$ (**1a**) with the base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ deprotonates the imidazole C2–H, and the so formed carbenoid attacks C3 of the bipyridine ligand. The consequence is the loss of aromaticity of the affected ring, which becomes an amide ligand. Two successive methylations of the latter cleave the C–N bonds of the ring, resulting in formation of an *N*-ligated cyclopentadienyldimethylamine group. Since *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}-\text{N})$ fragments are usually very inert, these results lead us to think that carbenoids similarly generated by deprotonation of an *N*-alkylimidazole ligand could be used for coupling reactions with electrophilic ligands other than bipy and phen. Studies along this line are currently underway in our laboratory and will be reported in due course.

Acknowledgment. We thank the Ministerio de Educación y Ciencia (Grant CTQ2006-07036/BQU and Ramón y Cajal contract to L.R.). We are also grateful to Dr. Carmen Alvarez-Rúa and Dr. Ignacio del Río for help with X-ray work.

Supporting Information Available: Crystallographic data of **2c**, **3d**, and **4** and synthesis of **1–4**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) (a) Bailey, B. C.; Fan, H.; Huffman, J. C.; Baik, M.-H.; Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6798–6799. (b) Pool, J. A.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2005**, 2591–2593. (c) Bonanno, J. B.; Veige, A. S.; Wolczanski, P. T.; Lobkowski, E. B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 173–184. (d) Kleckley, T. S.; Bennett, J. L.; Wolczanski, P. T.; Lobkowski, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 247–248. (e) Gray, S. D.; Weller, K. J.; Bruck, M. A.; Briggs, P. M.; Wigley, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678–10693. (f) Gray, S. D.; Smith, P. D.; Bruck, M. A.; Wigley, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5462–5463. (g) Strickler, J. R.; Bruck, M. A.; Wigley, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2814–2816. (h) Lane, R. M.; Thomas, D. W.; Cary, L. W. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4964–4966.
- (2) (a) Ishikita, H.; Soudackov, A. V.; Hammes-Schiffer, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11146–11152. (b) Reece, S. Y.; Seyedsayamdost, M. R.; Stubbe, J.; Nocera, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13654–13655. (c) Gabrielson, A.; Hartl, F.; Zhang, H.; Lindsay Smith, J. R.; Towrie, M.; Vleck, A., Jr.; Perutz, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4253–4266. (d) Belliston-Bittner, W.; Dunn, A. R.; Nguyen, Y. H. L.; Stuehr, D. J.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15907–15915.
- (3) (a) Deye, J. R.; Shiveley, A. N.; Goins, S. M.; Rizzo, L.; Oehrle, S. A.; Walters, K. A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 23–25. (b) Uppadine, L. H.; Keene, F. R.; Beer, P. D. *Dalton Trans.* **2001**, 2188–2198. (c) Ashton, P. R.; Balzani, V.; Kocian, O.; Prodi, L.; Spencer, N.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11190–11191. (d) MacQueen, D. B.; Schanze, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6108–6109.
- (4) (a) Hayashi, Y.; Kita, S.; Brunschwig, B. S.; Fujita, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11976–11987. (b) Koike, K.; Okoshi, N.; Hori, H.; Takeuchi, K.; Ishitani, O.; Tsubaki, H.; Clark, I. P.; George, M. W.; Johnson, F. P. A.; Turner, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11448–11455. (c) Johnson, F. P. A.; George, M. W.; Hartl, F.; Turner, J. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 3374–3387. (d) Kutal, C.; Corbin, A. J.; Ferraudi, G. *Organometallics* **1987**, *6*, 553–557. (e) Sullivan, B. P.; Bolinger, C. M.; Conrad, D.; Vining, W. J.; Meyer, T. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1414–1416.
- (5) (a) Cuesta, L.; Hevia, E.; Morales, D.; Pérez, J.; Riera, V.; Rodríguez, E.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2005**, 116–117. (b) Cuesta, L.; Hevia, E.; Morales, D.; Pérez, J.; Riera, V.; Seitz, M.; Miguel, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 1772–1775.
- (6) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; del Río, I.; García-Granda, S.; Miguel, D. *Chem.–Eur. J.* **2002**, *8*, 4510–4521.
- (7) Ruiz, J.; Perandones, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298–9299.

JA801655D

From *N*-Alkylimidazole Ligands at a Rhenium Center: Ring Opening or Formation of NHC ComplexesMiguel A. Huertos,[†] Julio Pérez,^{*,†} Lucía Riera,^{*,†} and Amador Menéndez-Velázquez[‡]

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica-IUQOEM, Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Química, Universidad de Oviedo-CSIC, 33006 Oviedo, Spain

Received July 28, 2008; E-mail: japm@uniovi.es; lrm@fq.uniovi.es

C–N bond cleavage of aromatic N-heterocycles is a challenging process that attracts much interest, partly due to its relevance to hydrodenitrogenation (HDN).¹ Metal-mediated examples involve highly reactive early transition metal fragments and usually require the presence of multiple bonds to the metal, high temperatures, and/or reductive conditions.² Recently, we have reported the first example of a facile C–N bond activation and cleavage of a pyridine (in a 2,2'-bipyridine ligand) at a rhenium organometallic center.³

Another class of aromatic N-heterocycles, namely N-heterocyclic carbenes (NHC), is arguably the type of ligands that is receiving the most attention in recent years.⁴ Tautomerization of N-heterocycles, including imidazoles, to N-heterocyclic carbenes has attracted considerable ongoing interest.⁵

Herein we report our results in the reaction of complexes fac -[Re(CO)₃(N-Rim)₃]⁺, a highly stable species, with a strong base, showing that one of the ligated imidazoles undergoes deprotonation under very mild conditions. The outcome of the reaction, dependent on the nature of the R group, reveals unprecedented reactivity patterns.

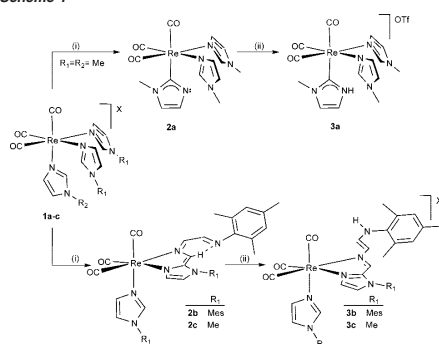
The reaction of [Re(CO)₃(N-Meim)₃]OTf (**1a**)⁶ with KN(SiMe₃)₂ in tetrahydrofuran (thf) at –78 °C afforded in 30 min a neutral product, **2a** (Scheme 1), as shown by a large shift to lower ν_{CO} values on the IR bands (from 2022 and 1904 cm^{–1} to 1999 and 1878 cm^{–1}). The ¹H NMR spectrum was consistent with deprotonation of one of the three *N*-methylimidazoles and with the absence of H-scrambling between the deprotonated imidazole and the remaining two.

The ¹³C NMR spectrum of **2a** contains a single set of signals for the two *N*-methylimidazole ligands and two signals of different intensity for the three carbonyl ligands, reflecting the presence of a molecular mirror plane. Compared with previously known Re(I) carbonyl NHC complexes, a resonance at 182.4 ppm is assigned to the Re-bonded carbon of the NHC ligand.⁷

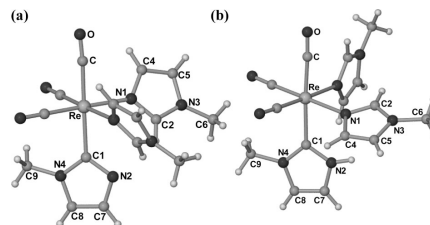
An X-ray determination of its structure (Figure 1a) demonstrated that **2a** features an unprecedented NHC ligand containing a nonsubstituted nitrogen. The presence of the “naked” nitrogen at the NHC ligand of **2a** was confirmed by its protonation with HOTf to afford **3a** (Scheme 1), which was spectroscopically characterized in solution⁸ and by X-ray diffraction in the solid state (Figure 1b).

The topological analysis of the Laplacian of the electron density ($\nabla^2\rho$) as obtained from Fourier maps indicated the presence of an in-plane lone pair at N2 in complex **2a** and of an N–H bond in **3a**.⁸

This reaction sequence is reminiscent of the mechanism proposed by Ruiz and Perandones for the transformation of an imidazole into an NHC ligand at a Mn(I) center,⁹ although in that case the authors could not isolate the neutral complex (analogue to **2a**), probably due to its lower stability.

Scheme 1^a

^a (i) KN(SiMe₃)₂, thf at –78 °C; (ii) HOTf or CF₃CO₂H, CH₂Cl₂ at rt.

Figure 1. Molecular structures of **2a** (a) and the cation in **3a** (b).

When compound [Re(CO)₃(N-Mesim)₃]OTf (**1b**), the mesityl analogue of **1a**, synthesized by reaction of [Re(OTf)(CO)₃] with 3 equiv of *N*-Mesim in refluxing toluene,⁸ was treated with KN(SiMe₃)₂ at low temperature, IR monitoring indicated the generation of the neutral product **2b** (Scheme 1). Its ¹H NMR spectrum showed the asymmetry of the molecule (three different mesityl groups could be observed) and the formation of a ring-opened *N*-Mesim product. The reaction implies the deprotonation of a CH central group of an *N*-MesIm ligand and the intramolecular attack of the so generated carbenate onto a neighbor NCHN moiety, leading to C–C coupling and ring opening. In the ¹H NMR the signal assigned to the C–H central group occurs at 9.29 ppm. This downfield chemical shift suggests interaction of this group with the terminal nitrogen of the ring-opened product. In the ¹³C NMR of **2b**, the three inequivalent carbonyl groups appeared as three singlets at 199.0, 198.0, and 195.1 ppm.

[†] Departamento de Química Orgánica e Inorgánica-IUQOEM.

[‡] Departamento de Química Física y Analítica.

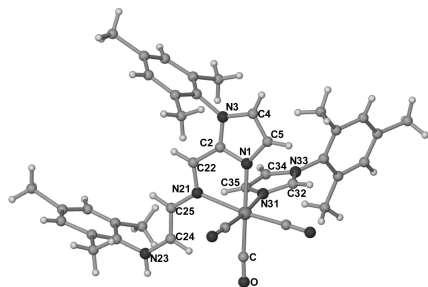


Figure 2. Molecular structure of the cation present in 3b.

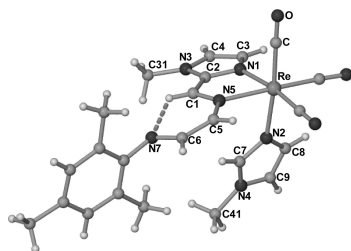


Figure 3. Molecular structure of 2c.

The reaction of **2b** with HOTf gives, in 30 min at room temperature, in good yield (67%), compound **3b** as the only product of the reaction. Its spectroscopic data⁸ agree with the formulation shown in Scheme 1, and the solid state structure showed the ring opening of one of the N-Mesim ligands (see Figure 2) and that the site of protonation was the amido-like nitrogen (N23 in Figure 2), leading now to a *transoid* unit. The distances and angles indicated significant delocalization involving the acyclic moiety from N1 to N23.

The only previous example of metal-mediated ring opening of an imidazole ligand involved a very reactive Sc(III) complex and required heating at 70 °C for several hours.¹⁰

The results discussed above show that the kind of product obtained in the deprotonation reactions is dramatically dependent on the substituents on the N-Rim ligands. With this in mind we decided to explore the reaction of KN(SiMe₃)₂ with the “mixed” compound [Re(CO)₃(NMeim)₂(NMesim)]BAR₄ (**1c**).⁸

The reaction, carried out in thf at –78 °C, yielded immediately the neutral species **2c** (Scheme 1, ν_{CO} IR change from 2026 and 1909 cm^{–1} to 1913 and 1901 cm^{–1}). The comparison of the ¹H and ¹³C NMR spectra with those of **2b** showed the formation of a ring-opened product. The structure of **2c**, determined by X-ray diffraction (Figure 3), shows the C–C coupling between a deprotonated N-Meim and the N-Mesim ligand, which, as a result, undergoes ring opening. The amido-like nitrogen N7 forms a relatively strong hydrogen bond with the C1–H group (N⋯C=

2.851 Å and N–H⋯C= 122.4°), resulting in a *cis* configuration for the olefin, as proposed above for compound **2b**.

The reaction of **2c** with HOTf in toluene at room temperature afforded compound **3c** as a single product in 71% yield. Its IR ν_{CO} values (2031, 1929, and 1912 cm^{–1}) confirm the presence of a cationic *fac*-{Re(CO)₃} complex, and the broad doublet at 6.11 ppm in the ¹H NMR shows that the protonation occurred at the nitrogen atom to form a product like **3b** (see above). The structure, determined by X-ray diffraction, confirmed the formulation given for compound **3c**.⁸

In summary, we have shown that the deprotonation of an N-alkylimidazole bonded to a *fac*-{Re(CO)₃} fragment generates highly reactive species, which can lead to C–C coupling and ring opening or to the formation of rhenium NHC complexes. Extension of this chemistry to other metal fragments and to other aromatic heterocycles is currently under way in our laboratory.

Acknowledgment. We thank Ministerio de Educación y Ciencia (Ramón y Cajal Contract to L.R. and Grant CTQ2006-07036/BQU).

Supporting Information Available: Crystallographic data of **1b**, **1c**, **2c**, **3b**, and **3c** and synthesis of **1–3**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Furimsky, E.; Massoth, F. E. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2005**, *47*, 297–489.
- (2) (a) Bailey, B. C.; Fan, H.; Huffman, J. C.; Baik, M.-H.; Mendiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6798–6799. (b) Pool, J. A.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2005**, 2591–2593. (c) Bonanno, J. B.; Veiga, A. S.; Wolcanski, P. T.; Lobkowski, E. B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 173–184. (d) Kleckley, T. S.; Bennet, J. L.; Wolcanski, P. T.; Lobkowski, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 247–248. (e) Gray, S. D.; Weller, K. J.; Bruck, M. A.; Briggs, P. M.; Wigley, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678–10693. (f) Gray, S. D.; Smith, P. D.; Bruck, M. A.; Wigley, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5462–5463. (g) Strickler, J. R.; Bruck, M. A.; Wigley, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2814–2816. (h) Lane, R. M.; Thomas, D. W.; Cary, L. W. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4964–4966.
- (3) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5662–5663.
- (4) (a) Marion, N.; Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988–3000. (b) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655. (c) Arnold, P. L. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596–609. (d) Johnson, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1326–1328. (e) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247–2273. (f) Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309. (g) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbat, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.
- (5) (a) Conejero, S.; Lara, P.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Maya, C.; Salazar, V.; Carmona, E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1–5. (b) Wang, X.; Chen, H.; Li, X. *Organometallics* **2007**, *26*, 4684–4687. (c) Alvarez, E.; Conejero, S.; Lara, P.; López, J. A.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; del Río, D.; Serrano, O.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14130–14131. (d) Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5332–5333. (e) Alvarez, E.; Conejero, S.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060–13061. (f) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044–13045. (g) Burling, S.; Mahon, M. F.; Powell, R. E.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702–13703. (h) Sini, G.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 602–604.
- (6) Pérez, J.; Riera, L.; Ion, L.; Riera, V.; Anderson, K. M.; Steed, J. W.; Miguel, D. *Dalton Trans.* **2008**, 878–886.
- (7) Re(I) carbonyl complexes with NHC ligands are very rare; see: Braband, H.; Kückmann, T. I.; Abram, U. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5421–5429.
- (8) See Supporting Information.
- (9) Ruiz, J.; Perandones, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298–9299.
- (10) Carver, C. T.; Diaconescu, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7558–7559.

JA805888F

Effect of the Nature of the Substituent in *N*-Alkylimidazole Ligands on the Outcome of Deprotonation: Ring Opening versus the Formation of *N*-Heterocyclic Carbene Complexes

Miguel A. Huertos,^[a] Julio Pérez,^{*,[a]} Lucía Riera,^{*,[a]} Jesús Díaz,^[b] and Ramón López^{*,[c]}

Abstract: Complexes $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{N-RIm})_3]\text{OTf}$ (*N*-RIm = *N*-alkylimidazole, OTf = trifluoromethanesulfonate; **1a–d**) have been straightforwardly synthesised from $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_5]$ and the appropriate *N*-alkylimidazole. The reaction of compounds **1a–d** with the strong base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_3$ led to deprotonation of a central C–H group of an imidazole ligand, thus affording very highly reactive derivatives. The latter can evolve through two different pathways, depending on the nature of the substituents of the imidazole ligands. Compound **1a** contains three *N*-MeIm ligands, and its product **2a** features a C-bound imidazol-2-yl ligand. When **2a** is treated with HOTf or MeOTf, rhenium *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) **3a** or **4a** are afforded as a result of the

protonation or methylation, respectively, of the non-coordinated N atom. The reaction of **2a** with $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ led to the heterobimetallic compound **5**, in which the *N*-heterocyclic ligand is once again N-bound to the Re atom and C-coordinated to the gold fragment. For compounds **1b–d**, with at least one *N*-arylimidazole ligand, deprotonation led to an unprecedented reactivity pattern: the carbanion generated by the deprotonation of the C2–H group of an imidazole ligand attacks a central C–H group of a neighbouring *N*-RIm ligand,

thus affording the product of C–C coupling and ring-opening of the imidazole moiety that has been attacked (**2c,d**). The new complexes featured an amido-type N atom that can be protonated or methylated, thus obtaining compounds **3c,d** or **4c,d**, respectively. The latter reaction forces a change in the disposition of the olefinic unit generated by the ring-opening of the *N*-RIm ligand from a *cisoid* to a *transoid* geometry. Theoretical calculations help to rationalise the experimental observation of ring-opening (when at least one of the substituents of the imidazole ligands is an aryl group) or tautomerisation of the *N*-heterocyclic ligand to afford the imidazol-2-yl product.

Keywords: density functional calculations • imidazoles • *N*-heterocyclic carbenes • rhenium • ring-opening reactions

Introduction

N-heterocycles such as pyridine or imidazole are remarkably stable species, and C–N bond cleavage in these molecules is a challenging task.^[1] The high interest in this transformation is partly due to its relevance to hydrodenitrogenation,^[2] in which *N*-heterocyclic compounds of fuels are catalytically degraded to NH_3 and nitrogen-free hydrocarbon derivatives. There are only a few examples of *N*-heterocyclic C–N bond excision mediated by transition-metal complexes, and in all of them the active species is an early transition metal that usually shows a highly electrophilic behaviour.^[3–6] The cleavage of C–N aromatic bonds in pyridine derivatives under homogeneous, mild conditions has been mainly established by the groups of Wigley^[3] and Wolczanski.^[4] A common step is the $\eta^2\text{-(N,C)}$ electrophilic activation of the pyridine substrate by a Group 5 metallic fragment. The subsequent reduction or alkyl migration led to ring-opened products.

[a] M. A. Huertos, Dr. J. Pérez, Dr. L. Riera
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica – IUQOEM
Facultad de Química, Universidad de Oviedo – CSIC
33006 Oviedo (Spain)
Fax: (+34) 985-103446
E-mail: rieralucia.uo@uniovi.es

[b] Dr. J. Díaz
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
Facultad de Veterinaria, Universidad de Extremadura
10071 Cáceres (Spain)

[c] Dr. R. López
Departamento de Química Física y Analítica
Facultad de Química, Universidad de Oviedo
33006 Oviedo (Spain)
E-mail: rlopez@uniovi.es

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201000459>.

Mindiola and co-workers reported the nonreductive ring-opening of pyridine (or picolines) by a [2+2] cycloaddition process of the C=N bond across a reactive Ti≡CrBu linkage.^[6] The first example of ring-opening of pyridine *N*-oxides mediated by a d- or f-metal fragment—alkynyl or aryl thorium(IV) complexes—was reported in 2005 by Kiplinger and co-workers.^[6] More recently, Diaconescu and co-workers^[7] showed the ring-opening of an *N*-methylimidazole (*N*-MeIm) ligand mediated by scandium, yttrium, or uranium alkyl complexes. The latter only employed σ bonds for such reactions, whereas the previously known examples of aromatic *N*-heterocyclic ring-opening had been restricted to the participation of metal–element multiple bonds.

We have found that the product of the deprotonation of an *N*-alkylimidazole (*N*-RIm) moiety coordinated to a *fac*-[Re(CO)₃] fragment dramatically depends on: 1) the nature of the substituent on the imidazole ligands and 2) the ligands present at the metal centre.^[8] In particular, for complexes [Re(CO)₃(*N*-N)(*N*-RIm)]OTf (*N*-N = 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline; OTf = trifluoromethanesulfonate), the reaction with a strong base afforded the product of the C–N activation of the diimine.^[8a] In the case of the more reactive *N*-methylimidazole derivative, it is not possible to isolate the deprotonated product, and the addition of an electrophile (MeOTf) led to the unprecedented bipyridine ring-opened product (Scheme 1).

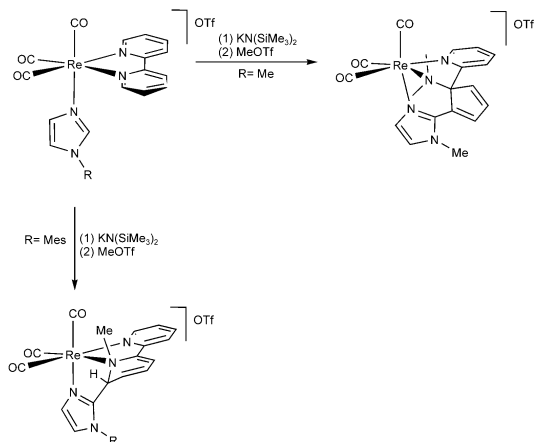
Herein, we report the deprotonation reaction of [Re(CO)₃(*N*-RIm)₃]⁺ complexes, and the reactivity of the resulting products towards some electrophilic reagents. For [Re(CO)₃(*N*-RIm)₃]OTf complexes with three *N*-alkylimidazole ligands, the different behaviour found in their reaction towards a strong base is even more dramatic, thus affording either the formation of an NHC metal complex^[9] or the product that results from the ring-opening of the *N*-hetero-

cyclic ligand.^[10] For the first time, by the employment of a non-early transition metal in a low oxidation state and mild conditions has mediated the ring-opening of an aromatic *N*-heterocycle. DFT calculations were performed and helped to rationalise the experimental results, in particular why the nature of the product is highly dependent on the alkyl or aryl substituent of the *N*-RIm ligands coordinated to the rhenium fragment.

Results and Discussion

Compound [Re(CO)₃(*N*-MeIm)₃]OTf (**1a**) reacts with an equimolar amount of KN(SiMe₃)₂ to yield complex **2a**, which features an anionic C-bound *N*-heterocyclic ligand (Scheme 2). The formation of **2a** implies that once deprotonation has occurred there is tautomerisation of the heterocyclic ligand from the *N*- to the C-bound rhenium species. Examples of this type of complex, which features a imidazol-2-yl ligand C-bound with a non-coordinated N atom, are very rare.^[11] In addition, these species tend to be elusive and have been previously proposed for the tautomerisation of *N*-alkylimidazole to NHC ligands.^[11c,12] Compound **2a** reacts smoothly with electrophiles, such as trifluoromethanesulfonic acid (HOTf) or MeOTf, to afford the products of protonation or methylation (i.e., **3a** and **4a**, respectively) at the non-coordinated N atom (Scheme 2). The IR ν_{CO} bands for both complexes are approximately 20 cm^{−1} higher than those of their neutral precursor **2a**, which is consistent with the formation of cationic derivatives.

The overall transformation from **1a** to **3a** can be seen as a tautomerisation of an imidazole moiety to an NH–NHC ligand promoted by a strong base, with complex **2a** as a stable intermediate. Metal-induced tautomerisation of pyridine derivatives to NHCs has been previously found for highly reactive Group 8 or 9 complexes.^[13,14] Similar tautomerisation reactions of *N*-alkylimidazoles are very rare and, apart from Rh^I catalysts reported by Bergman and co-workers,^[15] such processes are favoured by the formation of a chelate.^[11c–d,16] The heterocyclic ligand in **2a** is an imidazol-2-yl, but its structural and spectroscopic properties are very close to those of the rhenium/NHC compound **3a** (Figure 1). Thus, the Re–C1 bond lengths are undistinguishable (2.190(7) and 2.191(5) Å in **2a** and **3a**, respectively) and the ¹³C NMR chemical shifts for the Re-bound C atom are δ = 182.4 and 178.7 ppm (**2a** and **3a**, respec-



Scheme 1. Reactivity of [Re(CO)₃(*N*-N)(*N*-RIm)]OTf compounds.^[8a]

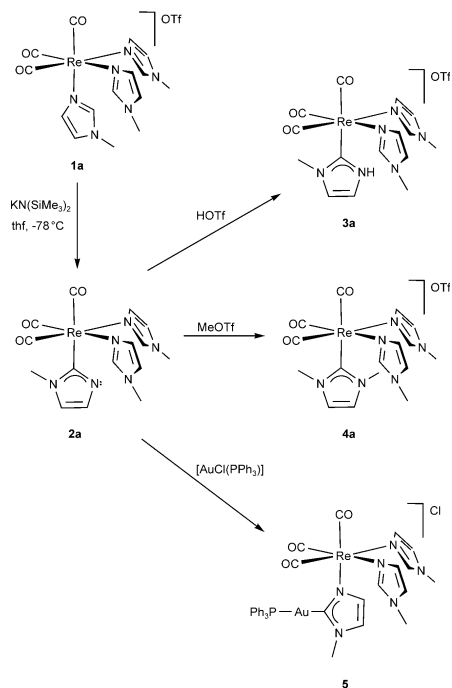
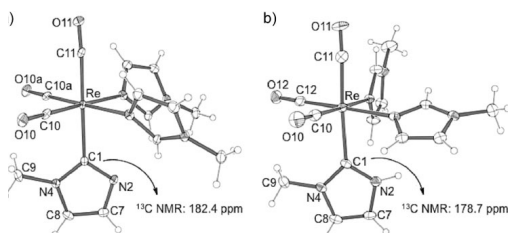
Scheme 2. Reactivity of $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (**1a**).

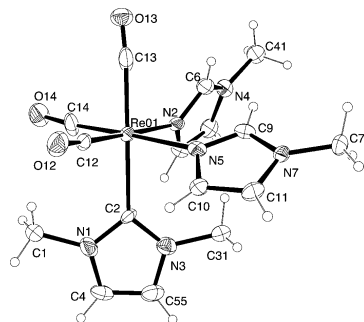
Figure 1. a) Molecular structure of **2a**. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Re–C1 2.190(7), Re–C10 1.901(5), Re–C11 1.958(7), C1–N2 1.359(8), C1–N4 1.387(9), N2–C7 1.368(9), C7–C8 1.354(11), C8–N4 1.379(9); N2–C1–N4 106.9(6). b) Molecular structure of the cation of **3a**. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Re–C1 2.191(5), Re–C10 1.916(6), Re–C11 1.945(6), Re–C12 1.916(6), C1–N2 1.353(7), C1–N4 1.358(6), N2–C7 1.382(7), C7–C8 1.336(8), C8–N4 1.386(7); N2–C1–N4 103.6(4).

tively).^[17] The rest of the metrical data for the *N*-heterocyclic ligand show a high electronic delocalisation for both complexes. Also of note, is the similarly high *trans* influence,

thus reflecting the high donor ability of both C-bound *N*-heterocyclic ligands, as judged from the Re–C11 bond lengths (1.958(7) and 1.945(6) Å in **2a** and **3a**, respectively) relative to the other Re–C_{carbonyl} bond lengths (1.901(5) and 1.916(6) Å in **2a** and **3a**, respectively). This effect had been noted previously.^[11c,18a] The presence of a H atom on N2 in **3a** is the only difference between the metallic complexes present in **2a** and **3a**, which was confirmed by a topological analysis of the Laplacian of electron density ($\nabla^2\rho$). This study indicated the presence of an in-plane lone pair of electrons at N2 in complex **2a** and of an N–H bond in **3a**.^[8b]

Compound **4a** features an *N,N'*-dimethylimidazole-2-ylidene ligand, as evidenced by its spectroscopic data in solution. The ¹H NMR spectrum of **4a** in CD₂Cl₂ shows the presence of two equivalent *N*-MeIm ligands and signals that correspond to the symmetric Me₂-NHC ligand (i.e., one singlet resonance at δ = 7.08 ppm for the two equivalent C–H groups and another singlet resonance at δ = 3.41 ppm that integrates for six H atoms, which are attributable to the two methyl substituents). The ¹³C NMR spectrum of **4a** is consistent with the formulation given above and the presence of a mirror plane, thus showing two signals, one of double intensity than the other for the three carbonyl ligands, and a low intensity signal at δ = 181.2 ppm, which is characteristic of the carbenic C atom of the NHC ligand.

Rhenium(I)/NHC complexes have been scarce,^[11c,18] and most are synthesised by template-controlled cyclisation of phosphinimine and halopentacarbonylrhenium(I), first reported by Liu et al. in 1996.^[18a] The solid-state structure of **4a** was determined by X-ray diffraction studies (Figure 2

Figure 2. Molecular structure of the cation of **4a**.

shows the cationic metallic complex present in **4a**).^[19] The results confirm the geometry inferred from the spectroscopic data. The NHC ligand is C-bonded to the Re atom ($d(\text{Re}–\text{C1}) = 2.24$ (2) Å), and methylation took place at the non-coordinated N atom of **2a** (Figure 2).

The addition of an equimolar amount of $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ to a solution of complex **2a** in CH₂Cl₂ afforded **5** in 30 min at

room temperature. The solid-state structure of **5** was determined by X-ray diffraction studies (Figure 3 shows one of the two chemically identical independent molecules found

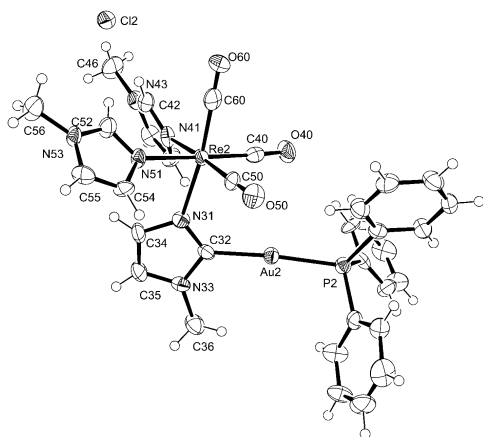


Figure 3. Molecular structure of **5**. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Re2–N31 2.184(9), Au2–C32 2.051(11), Au2–P2 2.286(3), N31–C32 1.342(14), N31–C34 1.415(14), C35–C34 1.333(16), C35–N33 1.379(15), N33–C32 1.377(14); C32–Au2–P2 175.2(3), N31–C32–N33 107.7(10); C52–Cl2 3.539, C52–H–Cl2 159.8, C42–Cl2 3.390, C42–H–Cl2 166.6.

in the asymmetric unit) and confirmed the tautomerisation of the NHC ligand, that is, the $\{Au(PPh_3)\}$ fragment in **5** is coordinated to the C atom, and once again N-bonded to the Re atom. This experimental finding is in agreement with the theoretical study carried out by Sini et al. showing that the binding preference of imidazole through the C or N atoms depends on the metal fragment.^[20] Therefore, compound **5** is a gold(I)/NHC complex that features a metal fragment as a substituent of one N atom of the imidazole moiety. Similar Mn^I compounds have been reported recently,^[11,12] and the only previously known related species are borane adducts^[21] or Ag^I/Au^I trimers that are straightforwardly obtained from the reaction of the lithiated imidazoles and the metallic precursors.^[22] The geometry around the Au atom in **5** is approximately linear (C32–Au2–P2: 175.2(3)°), and the Au2–C32 bond length (i.e., 2.051(11) Å) is similar to the reported Au^I/NHC complexes.^[23] The chloride ligand displaced by the NHC ligand is the counteranion in **5**^[24] and forms two hydrogen bonds with the two central C–H groups of the *N*-MeIm ligands coordinated to the rhenium fragment. The formation of hydrogen bonds between anions and the central C–H group of *N*-alkylimidazole ligands has been recently studied by our group.^[25]

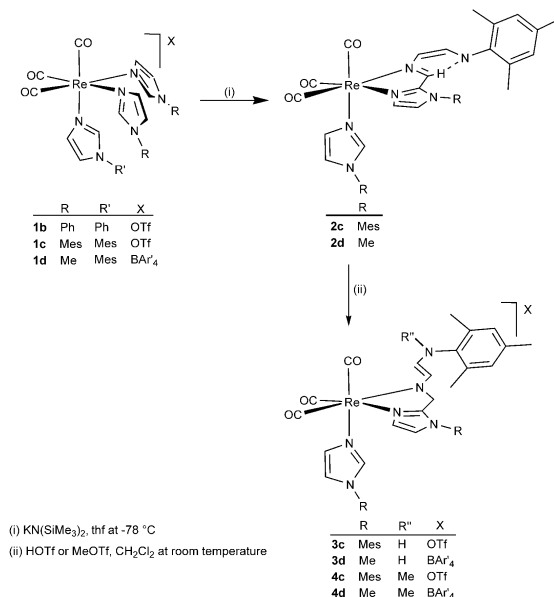
The spectroscopic data of **5** in solution are in agreement with the solid-state structure. The IR spectrum shows the typical pattern for a *fac*- $\{Re(CO)_3\}$ fragment in the carbonyl

region ($\tilde{\nu}$ = 2017 and 1892 cm^{-1}). The 1H and ^{13}C NMR spectra indicate the existence of a mirror plane in **5**, which makes two equivalent CO ligands and the two *N*-MeIm ligands. The 1H NMR shows a multiplet centred at δ = 7.54 ppm that integrates for 15 H atoms, thus reflecting the incorporation of one $\{Au(PPh_3)\}$ fragment per Re atom. The most characteristic signal in the ^{13}C NMR spectrum is a low intensity doublet at δ = 194.0 ppm, which is attributable to the carbenic C atom bonded to the Au atom and coupled to the *trans* P atom ($^2J_{C-P}$ = 135.6 Hz). The ^{31}P NMR spectrum of **5** shows a singlet at δ = 41.3 ppm, similar to previously reported NHC complexes with this gold fragment.^[11,26]

When the arylimidazole complex $[Re(CO)_3(N-Ph-Im)_3]OTf$ (**1b**), analogous to **1a** with three *N*-arylimidazole (instead of *N*-alkyl) ligands, was treated with an equimolar amount of $KN(SiMe_3)_2$, a dramatic change in the colour of the solution from colourless to deep purple was observed immediately. The IR spectrum seemed to indicate that a different process from that observed for **1a** had occurred as the absorption bands changed from $\tilde{\nu}$ = 2025 and 1908 cm^{-1} to $\tilde{\nu}$ = 2016, 1906, and 1898 cm^{-1} (the IR bands for **2a** are $\tilde{\nu}$ = 1999 and 1878 cm^{-1}). The 1H NMR spectrum of the deprotonation product of **1b** showed the asymmetry of the molecule, but unfortunately it was not possible to obtain crystals of this product or any of its derivatives to determine their structure unambiguously. To study the transformation mentioned above for **1b** further, we prepared $[Re(CO)_3(N-MesIm)_3]OTf$ (*N*-MesIm = *N*-mesitylimidazole) (**1c**) because the spectroscopic data of this complex in solution (1H and ^{13}C NMR spectra) are more informative for the phenyl-substituted compound.

Thus, the deprotonation of **1c** led to the formation of neutral product **2c** (Scheme 3). The 1H NMR spectrum of **2c** is in agreement with the formation of the C–C coupled and ring-opened product because it shows three nonequivalent mesityl groups and a singlet resonance at δ = 9.29 ppm, which is attributable to the central C–H unit. This downfield chemical shift suggests the interaction of this group with the terminal N atom of the ring-opened product (confirmed by determination of the X-ray structure of the analogous product **2d**; Figure 4a). The asymmetry of complex **2c** was clearly observed in its ^{13}C NMR spectrum, which showed three signals at δ = 199.0, 198.0, and 195.1 ppm for three different carbonyl groups. The formation of **2c,d** implies the deprotonation of a CH central group of a *N*-MesIm ligand and the intramolecular attack of the thus-generated carbenate on a neighbouring N–CH–N moiety, thus leading to C–C coupling and ring-opening.

The results discussed above show that the type of product obtained in the deprotonation reactions of $[Re(CO)_3(N-RIm)_3]OTf$ strongly depends on the nature of the substituents (alkyl or aryl) on the *N*-RIm ligands. Therefore, we decided to study the behaviour of $[Re(CO)_3(N-MeIm)_2(N-MesIm)]BAR'_4$ (**1d**; Mes = mesityl), which features both types of imidazole ligand (i.e., *N*-methyl and *N*-mesityl) simultaneously, towards a strong base. The deprotonation reaction of **1d** at low temperature immediately yielded **2d**, which was

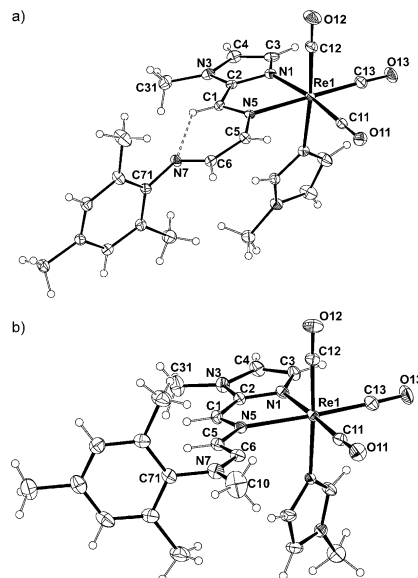
Scheme 3. Reactivity of compounds **1c,d**.

spectroscopically characterised in solution and by X-ray diffraction studies in the solid state, thus showing that the ring-opened product analogous to **2c** was formed (Scheme 3 and Figure 4a). The reaction of neutral **2c,d** with HOTf or MeOTf led to the formation of the protonated or methylated products (**3c,d** and **4c,d**, respectively). Variations in the $\tilde{\nu}=\text{C}=\text{C}$ values in the IR spectra are in agreement with the formation of cationic complexes (i.e., from $\tilde{\nu}=2015$, 1904, and 1895 cm^{-1} for **2c** to $\tilde{\nu}=2032$ and 1928 cm^{-1} for **3c** or to $\tilde{\nu}=2028$ and 1919 cm^{-1} for **4c**). It is interesting to note that the reactions with the electrophiles take place on the “amido”-type N atom, so the hydrogen bond formed by this atom and the central C–H group of the bidentate ligand is broken; consequently, the geometry of the olefinic moiety is *transoid* in the product instead of *cisoid* as in the precursor species **2c,d** (Scheme 3 and Figure 3 clearly illustrate this geometry in the solid-state structures of **2d** and **4d**).

For the methylated complexes **4c,d**, the ^1H and ^{13}C NMR spectra are consistent with the incorporation of a methyl group for each rhenium fragment (the ^1H NMR spectrum shows a singlet resonance at $\delta=3.40\text{ ppm}$ for three H atoms and the ^{13}C NMR spectrum shows a signal at $\delta=43.4\text{ ppm}$ attributable to the new $\text{N}-\text{CH}_3$ group in **4c**).^[27] The solid-state structure of **4d** was determined by X-ray diffraction studies (Figure 4b shows a plot of the cationic complex).^[28]

The structure found in the solid state for **4d** is in agreement with the structure deduced from the spectroscopic

data in solution (Scheme 3). The coordination geometry of the Re atom is pseudooctahedral with the three carbonyl ligands in a *fac* disposition. The other three coordination positions are occupied by a *N*-MeIm ligand and the bidentate ligand formed by the C–C coupling of *N*-MeIm and *N*-MesIm ligands and the ring-opening of the *N*-MesIm ligand. Figure 4 shows the structural change undergone by **2d** upon methylation. Thus, the amido N atom (N7; Figure 4a) is transformed into an amine-type N atom (N7; Figure 4b) that bears the new methyl group incorporated to the molecule. As a result and as mentioned previously, the N7-C6-C5-N5 moiety displays a *transoid* disposition; furthermore, the C5–C6 bond length ($1.338(9)\text{ \AA}$) is typical for an olefinic unit.

Figure 4. Molecular structures of **2d** (a) and the cationic complex in **4d** (b).

Theoretical Study

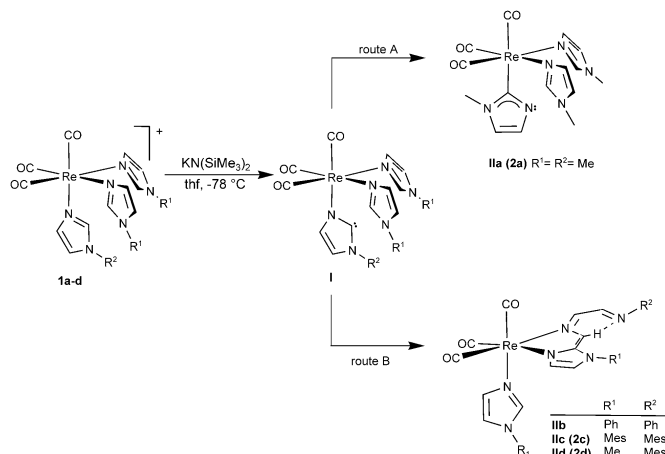
The experimental investigation into the reactions of complexes $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]^+$ (**1a-d**) with the strong base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF at -78°C revealed two different reactivity patterns depending on the substituents R^1 and R^2 of the three imidazole ligands (see routes A and B in Scheme 4).

With the aim of understanding this different reactivity, we undertook a theoretical investigation on the reaction mechanism of these rearrangements. We focused our attention on the formation of the neutral complexes **2a-d**, which started from the deprotonated form of the corresponding compounds **1a-d** (see **I** in Scheme 4), wherein the C–H central group of one of three imidazole rings has been deprotonated. The choice of that step is also based on experimental mechanistic suggestions from the reaction between the complex $\text{fac}[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3(\text{bipy})]^+$ ($\text{L} = \text{N-PhIm}$, N-MeIm , or 4,5-dichloro-1-MeIm; $\text{bipy} = \text{bipyridine}$) and KOtBu in THF.^[12] To study the two mechanistic possibilities, we investigated the cases $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Me}$ and $\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{R}_2 = \text{Mes}$. In addition, we also considered $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Ph}$ to obtain deeper insight into the effect of the aryl substituent.

The optimised geometries of the structures involved in the reaction mechanisms found for the three investigated processes are collected in Figures 5 and 6 (see also Figures S1–S3 in the Supporting Information; the corresponding energies are collected in Table S1 in the Supporting Information). When $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, the formation of the imidazol-2-yl tautomer complex (**Ila-Me** in route A) implies a Gibbs energy barrier of $18.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ through the transition state **TSa-Me**, which adopts a conformation in which the Re

centre interacts simultaneously with the N atom initially linked to the Re atom and the deprotonated C atom at distances of 2.525 and 2.614 Å, respectively (Figure 5). The deprotonated imidazole ring is on the same side of the complex as the two equatorial CO ligands. Complex **Ila-Me** is $16.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ more stable than **I-Me**, which is in accordance with theoretical investigations on the preferential C-versus N-binding of the imidazole moiety to different metal fragments.^[20a] Furthermore, the transition state for this kind of tautomerisation, in our case, **TSa-Me**, geometrically resembles that found in a theoretical study of the equilibrium between N-borane- and C-borane-substituted imidazol-2-ylide anions.^[29] However, because this transition state presents a relatively high energy barrier ($40.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) and 1,2-silyl migrations in aromatic carbenes are thought to occur intermolecularly,^[30] a mechanism of intermolecular rearrangement was invoked to explain the 1,2- BR_3 shift in borated imidazole anions.^[29] For the complex $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_3]^+$, it could be expected that the intermolecular mechanism that implies the interaction of **I-Me** (see Figure 5) with its protonated form would evolve through very unstable species due to a notable steric effect between the ligands of the two metal fragments. In fact, after extensive exploration, no transition state could be located for the elimination of the aromatic N-heterocycle.

Concerning ring-opening (route B in Scheme 4), a two-step mechanism was found. The first step corresponds to the carbene attack on the CH central group of one of the non-deprotonated N-MeIm ligands through the transition state **TSIb**, which is $15.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ less stable than **I-Me**, to give the intermediate **Ib-Me**, which is $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ higher in energy than the previous compound **I-Me**. In the case of **Ib-Me**, the deprotonated N-heterocyclic ligand forms a bond with the attacked CH group (bond length: 1.524 Å). Complex **Ib-Me** evolves to complex **IIf-Me** through the transition state **TSIIf-Me** by the insertion of the H atom of the attacked CH unit between the attacked C atom and the substituted N atom with simultaneous cleavage of the initial bond between them. In this transition state, the C–N bond is clearly broken (distance: 2.250 Å), and consequently the ring-opened complex **IIf-Me** presents a H bond (C–H \cdots N) with a C \cdots N distance of 2.161 Å . Therefore, the second step is the rate-determining step for the type-B mechanism with a Gibbs energy barrier of $23.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. According to our results for $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, route A is



Scheme 4. Different reactivity patterns found for the deprotonation reactions of compounds $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]^+$.

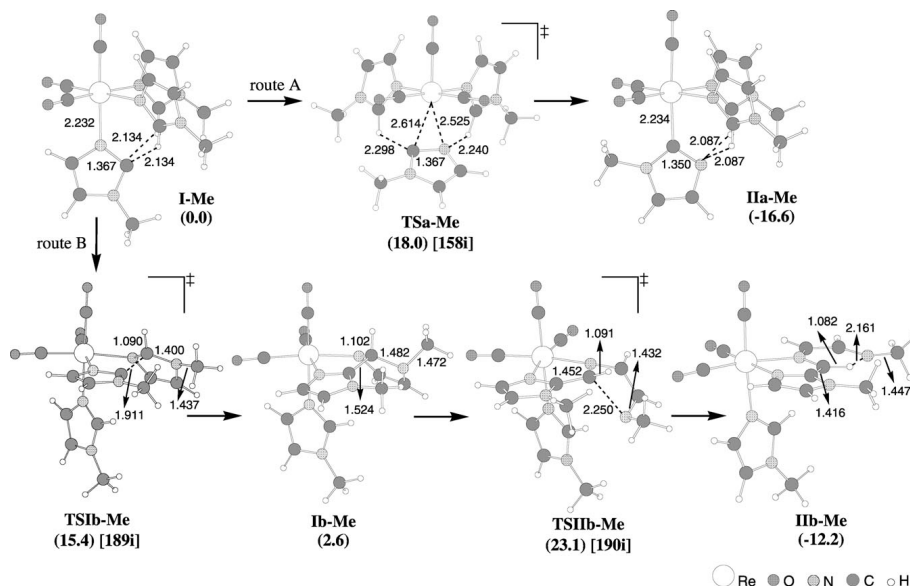


Figure 5. B3LYP/6-31G(d) (LANL2DZ for Re) optimised structures for the possible pathways for the evolution of the deprotonation product of $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_3]^+$. Only the most relevant distances [Å] are displayed. Relative Gibbs energy values (kcal mol^{-1}) and imaginary vibrational frequencies (cm^{-1}) are also included in parentheses and square brackets, respectively.

$5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ more favourable than route B, thus clearly indicating the formation of the tautomerisation product in agreement with experimental results.^[8b]

An extensive exploration was made both, in this case and in the following ones, to find a concerted transition state for the ring-opening step in route B; however, all the searches failed. The inclusion of the phenyl substituent in the three imidazole ligands gives rise to analogous structures (see Figure S1 in the Supporting Information) to those previously reported for $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$. However, route B is now $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ more favourable than route A, thus suggesting the formation of the ring-opened product instead of the corresponding imidazol-2-yl tautomer complex. Our theoretical findings are in agreement with the experimental results.

Finally, analogous structures were located for $\text{R}^1=\text{Me}$ and $\text{R}^2=\text{Mes}$, but it was necessary to consider two starting deprotonated complexes because two different CH central groups can be deprotonated: groups on the *N-MeIm* or *N-MesIm* ligands. In the first situation, we denote the corresponding initial complex of our study as **I-Me/Mes**, and in the second situation as **I-Mes/Mes**. These two initial complexes are connected by **TS-Me/Mes** (see Figure S2 in the Supporting Information), which is $7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ greater than the **I-Me/Mes** complex for the hydrogen shift between the *N-MeIm* and *N-MesIm* ligands. Given that **I-Me/Mes** is only $0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ more stable than **I-Mes/Mes** and taking

into account that both the reaction mechanisms for routes A and B that start from **I-Me/Mes** (Figure 6) are more favourable than the analogous mechanisms from **I-Mes/Mes** (see Figure S3 in the Supporting Information), we will only discuss the mechanism that involves **I-Me/Mes**. In the particular case of the reaction mechanisms that start from **I-Me/Mes**, route B splits into two pathways, denoted as B1 and B2. Pathway B1 corresponds to the carbene attack of the *N-MeIm* ligand on the CH central unit of the *N-MesIm* ligand, whereas in pathway B2, the attack takes place on the CH central group of the other *N-MeIm* ligand. In both cases, the second step is the rate-determining step, which is $2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ more favourable in pathway B1 than in pathway B2.

As with the phenyl substituent, route A is again less stable than the most favourable route B, but only by $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$. However, on the basis of the transition-state theory, this energy difference would mostly yield the product that corresponds to the ring-opening mechanism at the experimental temperature of -78°C . This result is again in agreement with the structure determined by X-ray diffraction studies of the complex type **IIb1-Me/Mes** as the only product.^[8b] The distance in **IIb1-Me/Mes** between the N atom bearing the mesityl group and the attacked C atom of the *N-MesIm* ligand and the $\text{N-H}\cdots\text{C}$ angle of this ligand (i.e., 2.898 Å and 122.7°) are very close to the values experi-

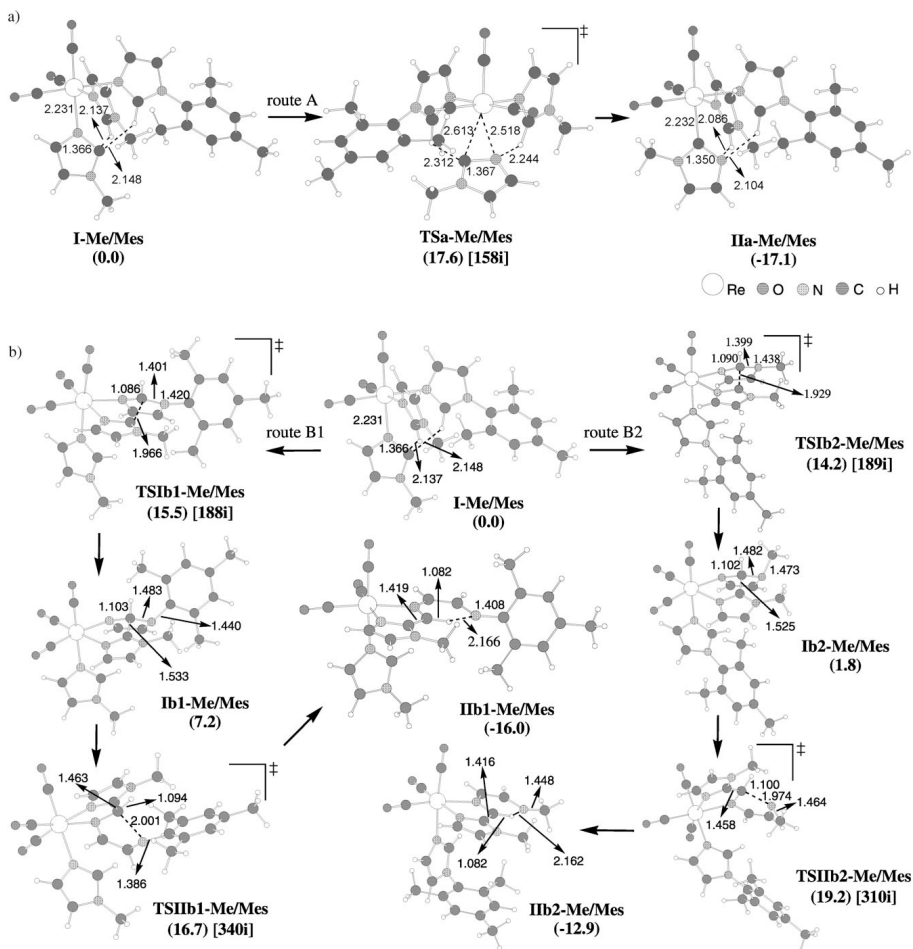


Figure 6. a) B3LYP/6-31G(d) (LANL2DZ for Re) optimised structures for route A in the evolution of the deprotonation product of $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{N-MesIm})]^+$. Only the most relevant distances [Å] are displayed. Relative Gibbs energy values (kcal mol^{-1}) and imaginary vibrational frequencies (cm^{-1}) are also included in parentheses and square brackets, respectively. b) B3LYP/6-31G(d) (LANL2DZ for Re) optimised structures in pathways B1 and B2 for the evolution of the deprotonation product of $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2(\text{N-MesIm})]^+$. Only the most relevant distances [Å] are displayed. Relative Gibbs energy values (kcal mol^{-1}) and imaginary vibrational frequencies (cm^{-1}) are also included in parentheses and square brackets, respectively.

mentally determined by X-ray diffraction (i.e., 2.851 Å and 122.4°).

In accordance with the experimental findings, the theoretical results confirm the two different reactivity patterns observed for the complexes $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]^+$ towards a strong base. Indeed, the replacement of one or more methyl groups in the complex $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_3]^+$ by

aryl groups leads to the formation of a ring-opened product instead of the imidazol-2-yl tautomer complex isolated in the case of three *N-MeIm* ligands. The rate-determining Gibbs energy barrier of the three investigated cases for route A is very similar, with an energy gap of only $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. This energy gap can be attributed to steric effects because the largest value of $19.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ was found

for the phenyl substituents. A greater variation was obtained for route B, in which the rate-determining Gibbs energy barrier that corresponds to the second step ranges from 23.1 kcal mol⁻¹ for R¹=R²=Me to 15.8 kcal mol⁻¹ for R₁=R₂=Ph and passes through 16.7 kcal mol⁻¹ for R¹=Me and R²=Mes. Given that the first transition state of the two-step mechanism presents the same relative stability for the three investigated situations, we focused our attention on the second step by performing a natural population analysis on the second transition state that started from the previous intermediate to rationalise the obtained reactivity patterns. As can be deduced from Table 1, the largest strengthening of the distance between the attacked C atom and the N atom

by the electron delocalisation through the aryl group. This stabilisation is not possible for R¹=R²=Me at the same C1–N5 distances as in the other cases, and consequently the system needs the distance to be more elongated for it to be stabilised. All of this information explains why **TSIIb-Ph** and **TSIIb1-Me/Mes** are relatively more stable than **TSIIb-Me**. Finally, the slightly greater instability of **TSIIb1-Me/Mes** relative to **TSIIb-Ph** can be ascribed to a certain lesser stabilisation by electron delocalisation owing to the presence of the methyl donor groups of the mesityl substituent in the *ortho* and *para* positions of the phenyl ring.

Conclusion

Two well-established, different, and unprecedented reactivity patterns have been found for the deprotonation reactions of complexes with the general formula *fac*-[Re(CO)₃(*N*-RIm)₃]X. For the complex with three *N*-methylimidazole ligands, [Re(CO)₃(*N*-MeIm)₃]OTf (**1a**), a reaction with a strong base afforded the imidazol-2-yl complex **2a**, which features a non-coordinated N atom. The reactivity of **2a** towards electro-

Table 1. Most significant distances and NPA charges (e) of the attacked imidazole atoms on going from the intermediate complex to the second transition-state structure.

	IB-Me	TSIIb-Me	IB1-Me/Mes	TSIIb1-Me/Mes	IB-Ph	TSIIb-Ph
C _{carbene} ...C1 [Å]	1.524	1.452	1.533	1.463	1.527	1.470
C1–N5 [Å]	1.482	2.250	1.483	2.001	1.481	1.978
N5–C(R) [Å]	1.472	1.432	1.440	1.386	1.444	1.383
q(C1) (e)	0.09	0.003	0.10	0.05	0.09	0.06
q(N2) (e)	−0.71	−0.57	−0.72	−0.63	−0.71	−0.63
q(C3) (e)	−0.04	−0.12	−0.06	−0.10	−0.04	−0.09
q(C4) (e)	−0.23	−0.03	−0.19	−0.08	−0.21	−0.08
q(N5) (e)	−0.54	−0.66	−0.53	−0.58	−0.53	−0.58
q(C(R)) (e)	−0.46	−0.45	0.15	0.16	0.16	0.15
q(C _{carbene}) (e)	0.44	0.40	0.44	0.41	0.45	0.41
q(Re) (e)	−0.04	−0.04	−0.04	−0.03	−0.04	−0.04

not coordinated to the Re centre of the same imidazole moiety (C1–N5) on going from the intermediate to the second transition state takes place when R¹=R²=Me, which is 0.768 Å. These changes in distances are 0.518 and 0.497 Å for the mesityl and phenyl cases, respectively. Therefore, on the basis of the variation in the C1–N5 distance, **TSIIb-Ph** is a slightly earlier transition state than **TSIIb1-Me/Mes**, which in turn presents a clear earlier character than **TSIIb-Me**. In agreement with this conclusion, $\Delta G(\text{TSIIb-Me}) > \Delta G(\text{TSIIb1-Me/Mes}) > \Delta G(\text{TSIIb-Ph})$. When going from the intermediate to the second transition state for each of the three investigated cases, the redistribution of the natural net charges of the attacked imidazole atoms is virtually the same as displayed in Table 1. However, it is interesting to note that the net charge of N5 varies from −0.54 e in **IB-Me** to −0.66 e in **TSIIb-Me**, which is significantly greater than from −0.53 to −0.58 e in the other two cases. The larger C1–N5 distance in **TSIIb-Me** explains the greater net charge of N5. In addition, the net charge of the substituted C atom directly linked to N5 (C(R)) is −0.45, +0.16, and +0.15 e in **TSIIb-Me**, **TSIIb1-Me/Mes**, and **TSIIb-Ph**, respectively.

These values suggest a better electron delocalisation of the N5 charge in the aryl cases than in the methyl case. Indeed, the N5–C(R) distance is clearly shorter in the aryl cases than in the methyl cases. Therefore, the C1–N5 distance in **TSIIb1-Me/Mes** and **TSIIb-Ph** is shorter than in **TSIIb-Me** due to a greater stabilisation of the system caused

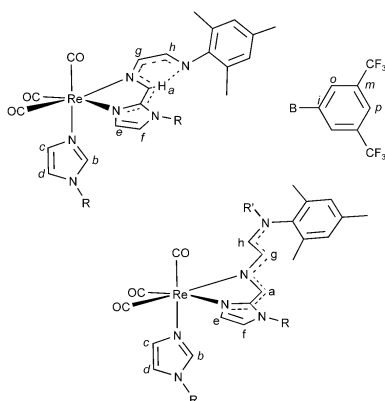
by the electron delocalisation through the aryl group. This stabilisation is not possible for R¹=R²=Me at the same C1–N5 distances as in the other cases, and consequently the system needs the distance to be more elongated for it to be stabilised. All of this information explains why **TSIIb-Ph** and **TSIIb1-Me/Mes** are relatively more stable than **TSIIb-Me**. Finally, the slightly greater instability of **TSIIb1-Me/Mes** relative to **TSIIb-Ph** can be ascribed to a certain lesser stabilisation by electron delocalisation owing to the presence of the methyl donor groups of the mesityl substituent in the *ortho* and *para* positions of the phenyl ring.

philes has been explored and it was shown that protonation or methylation takes place at the mentioned non-coordinated N atom, whereas the reaction with the complex [AuCl(PPh₃)₃] afforded a heterobimetallic complex **5**, wherein the NHC ligand is once again N-bonded to the Re centre and C-coordinated to the Au centre. A comparison of the spectroscopic and structural properties of the related imidazol-2-yl complex **2a** and NH–NHC complex **3a** brings out their similarities. In contrast, complexes [Re(CO)₃(*N*-MesIm)₃]OTf (**1c**) or [Re(CO)₃(*N*-MeIm)(*N*-MesIm)₂]BARf₄ (**1d**), with at least one *N*-arylimidazole ligand, led to the C–C coupled and ring-opened products **2c,d** after a deprotonation reaction. The structural and spectroscopic data of these complexes are analogous, and their reactivity towards HOTf or MeOTf led to the protonation or methylation of the amido-type N atom that results from the ring-opening of a *N*-MesIm ligand. The theoretical results explain the experimental findings, thus showing why the route that leads to the formation of the NHC complex (route A) is more favourable than the route that gives the ring-opened product (route B) for the complex with three *N*-MeIm ligands. In contrast, route B is more favourable for the complex with three *N*-PhIm ligands or the complex with two *N*-MeIm ligands and one *N*-MesIm ligand. Therefore, when the [Re(CO)₃(*N*-RIm)₃]⁺ complex features at least one *N*-arylimidazole moiety the formation of the ring-opened product is more favourable, as found experimentally.

Experimental Section

General: All manipulations were performed in an inert atmosphere of dinitrogen by using standard Schlenk techniques. Dry, oxygen-free solvents were employed. ^1H , ^{31}P , and ^{13}C NMR spectra were recorded on Bruker Avance 400 and DPX 300 spectrometers. IR solution spectra were obtained in a Perkin–Elmer FT 1720-X spectrometer using 0.2 mm CaF_2 cells. Compounds **1a**,^[25] *N*-MesIm,^[31] $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3]$,^[32] and $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ ^[33] were prepared following the reported procedures.

The following labelling scheme was used for the ^1H and ^{13}C NMR spectra:



Crystal structure determination: Compound **4a**: The data collection was performed at 150(2) K on an Oxford Diffraction Xcalibur Nova single-crystal diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The images were collected at a fixed crystal-detector distance of 65 mm by using the oscillation method with 1° oscillation and variable exposure time per image (4–16 s). The data-collection strategy was calculated with the program CrysAlisPro CCD.^[34] The data reduction and cell refinement was performed with the program CrysAlisPro RED.^[34] An empirical absorption correction was applied by using the SCALE3 ABSPACK.^[34]

Compounds 4d and 5: The data collection was performed at 150(2) K on a Nonius KappaCCD single-crystal diffractometer with $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The images were collected at a fixed crystal-detector distance of 29 mm by using the oscillation method with 2° oscillation and 40 s exposure time per image. The data-collection strategy was calculated with the program Collect.^[35] The data reduction and cell refinement were performed with the programs HKL Denzo and Scalepack.^[36] A semiempirical absorption correction was applied by using the program SORTAV.^[37] The crystal structures were solved by direct methods by using the program SIR-92. Anisotropic least-squares refinement was carried out with SHELXL-97.^[38] Refinement of the model proposed for **4a** converged with a high discrepancy index. After obtaining analogous results from different data sets, we concluded that due to disorder or twinning the molecule was situated in the crystal in three different independent positions. We included two peaks in the final model as a Re atom with a site-occupancy factor of 0.1 each and the atom of Re of the main fragment with a site-occupancy of 0.8. This treatment resulted in acceptable final discrepancy indexes. This unusual crystallographic problem has previously been observed on a few occasions.^[39] CCDC-743785 (**4a**), CCDC-743786 (**4d**), CCDC-743787 (**5**) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of

charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Computational details: Quantum-chemical computations were carried out with the Gaussian 03 series of programs.^[40] Full geometry optimisations of stable species and transition states were performed in the gas phase by employing the hybrid density functional B3LYP^[41] with the 6-31G(d) basis set for nonmetal atoms^[42] together with LANL2DZ for Re^[43] and by using the standard Schlegel algorithm.^[44] The B3LYP functional combines the Becke three-parameter nonlocal hybrid exchange potential with the nonlocal correlation functional of Lee, Yang, and Parr. The nature of the stationary points was verified by analytical computations of harmonic vibrational frequencies. Intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations with the Gonzalez and Schlegel method were carried out to check the two minimum energy structures that connect each transition state.^[45] Values of H , ΔS , and ΔG were also calculated within the ideal gas, rigid rotor, and harmonic oscillator approximations.^[46] A pressure of 1 atmosphere and a temperature of 195.15 K were assumed in the calculations. For interpretation purposes, a natural bond orbital (NBO) analysis was also performed.^[47]

Synthesis of 1b: A mixture of $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3]$ (100 mg, 0.210 mmol) and *N*-PhIm (87 μL , 0.693 mmol) was heated to reflux in toluene for 3 h. The solvent was evaporated under reduced pressure, and the obtained white residue washed with hexane ($2 \times 20 \text{ mL}$). Compound **1b** was obtained as a white powder (135 mg, 75%). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 2030, 1913$ (ν_{CO}) cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 8.18$ (s, 3H; NCHN *N*-PhIm), 7.54 (m, 18H; CH and PhH *N*-PhIm), 7.22 ppm (s, 3H; CH *C*-NPhIm); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 194.8$ (CO), 139.3, 131.6, 122.3 (NCHN *N*-PhIm), 135.6, 130.2, 129.9, 122.2 ppm (Ph *N*-PhIm); elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{F}_3\text{O}_6\text{ReS}$: C 35.53, H 3.25, N 7.66; found: C 35.72, H 3.17, N 8.01.

Synthesis of 2a: $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.22 mL, 0.11 mmol) in toluene (0.5 mL) was added to a solution of $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2]\text{OTf}$ (**1a**; 60 mg, 0.09 mmol) in THF (20 mL) at -78°C . The solution was allowed to reach room temperature and stirred for 1 h. The resulting orange solution was evaporated under vacuum, the residue was redissolved in CH_2Cl_2 (30 mL), filtered through a canula, and the solvent was evaporated under reduced pressure. Slow diffusion of hexane (20 mL) into a concentrated solution of **2a** in THF at -20°C afforded pale-orange crystals (one of which was employed for a X-ray diffraction studies; 31 mg, 67%). IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu} = 1999, 1878$ (ν_{CO}) cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 8.38$ (s, 2H; NCHN *N*-MeIm), 7.14 (s, 2H; CH *N*-MeIm), 6.96 (s, 1H; CH imidazol-2-yl), 6.94 (s, 1H; CH imidazol-2-yl), 6.80 (s, 2H; CH *N*-MeIm), 3.78 (s, 3H; CH₃ imidazol-2-yl), 3.65 ppm (s, 6H; CH₃ *N*-MeIm); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 202.1$ (2CO), 199.3 (CO), 182.4 (Re–C), 144.98 (NCHN *N*-MeIm), 135.4, (CH *N*-MeIm), 129.9 (CH imidazol-2-yl), 122.9 (NCHN *N*-MeIm), 122.8, (CH imidazol-2-yl), 38.9 (CH₃ imidazol-2-yl), 36.7 ppm (CH₃ *N*-MeIm); elemental analysis (%) for $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{O}_3\text{ReS}$: C 34.95, H 3.32, N 16.30; found: C 35.12, H 3.38, N 16.02.

Synthesis of 2c: $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.12 mL, 0.06 mmol) in toluene (0.5 mL) was added to a solution of **1c** (52 mg, 0.05 mmol) in THF (20 mL) cooled to -78°C , and the reaction mixture changed immediately from colourless to brilliant red. The solvent was evaporated under reduced pressure, the residue extracted with toluene (20 mL), filtered through a canula, and the resulting solution was evaporated to a volume of 5 mL. The addition of hexane caused the precipitation of **2b** as a red solid, which was dried under vacuum (33 mg, 80%). IR (THF): $\tilde{\nu} = 2015, 1904, 1895$ (ν_{CO}) cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 9.29$ (s, 1H; H₁), 7.65 (s, 1H; H₂), 7.32 (d, $J = 3.5 \text{ Hz}$, 1H; H₃), 7.28 (s, 1H; H₄), 7.12 (s, 1H; H₅), 7.01, 6.90 (s, 1H each; mesityl), 6.99, 6.76 (s, 2H each; mesityl), 6.85 (s, 1H; H₆), 6.66 (s, 1H; H₇), 6.37 (d, $J = 3.5 \text{ Hz}$, 1H; H₈), 2.34, 2.31, 2.21, 2.98, 1.94, 1.83, 1.74 (s, 3H each; CH₃ mesityl), 1.92 ppm (s, 6H; $2 \times \text{CH}_3$ mesityl); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 199.0, 198.0, 195.1$ (CO), 159.2, 152.9, 151.3, 139.9, 139.7, 139.3, 137.4, 135.7, 135.4, 134.9, 132.5, 130.5, 129.8, 129.3, 129.1, 128.9, 128.8, 128.6, 128.4, 128.1, 127.7, 121.3, 120.1, 118.7, 116.3 (*N*-MesIm), 20.8, 20.7, 20.3, 18.5 17.3, 17.2, 17.1 (CH₃ *N*-MesIm), 17.0 ppm ($2 \times \text{CH}_3$, *N*-MesIm); elemental analysis (%) for $\text{C}_{57}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{O}_3\text{ReS}$: C 56.57, H 4.99, N 10.15; found: C 56.41, H 5.08, N 10.23.

Synthesis of 3a: HOTf (5.00 μ L, 0.06 mmol) was added to a solution of **2a** (30 mg, 0.06 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) at -78°C , and the solution changed immediately from orange to yellow. The solvent was evaporated under reduced pressure to a volume of 5 mL, and the addition of hexane (20 mL) caused the precipitation of a yellow solid, which was washed with hexane (2×20 mL) and dried under vacuum (24 mg, 67%). IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu} = 2018, 1912, 1892$ (ν_{CO}) cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 10.59$ (s, br, 1H; NH), 7.50 (s, 2H; NCHN *N*-MeIm), 7.16 (m, 1H; CH NHC), 7.03 (s, 2H; CH *N*-MeIm), 7.02 (m, 1H; CH NHC), 6.99 (s, 2H; CH *N*-MeIm), 3.99 (s, 3H; CH_3 NHC), 3.76 ppm (s, 6H; CH_3 *N*-MeIm); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 196.6$ (2CO), 195.6 (CO), 178.7 (Re-C), 147.7 (NCHN *N*-MeIm), 132.7 (CH *N*-MeIm), 122.4 (CH *N*-MeIm), 122.1 (CH NHC), 119.6 (CH NHC), 39.0 (CH_3 NHC), 34.5 ppm (CH_3 *N*-MeIm); elemental analysis (%) for $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{F}_3\text{O}_2\text{ReS}$: C 28.88, H 2.73, N 12.62; found: C 28.51, H 2.93, N 12.59.

Synthesis of 3c: HOTf (5 μ L, 0.05 mmol) was added to a solution of **2c** (40 mg, 0.05 mmol) in toluene (20 mL). The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 min and changed from red to yellow. The solvent was evaporated under reduced pressure to a volume of 5 mL and the addition of hexane (20 mL) caused the precipitation of a yellow solid, which was washed with hexane (2×20 mL) and dried under vacuum. Slow diffusion of hexane (20 mL) into a concentrated solution of **3c** in CH_2Cl_2 at -20°C afforded yellow crystals, one of which was employed for an X-ray diffraction studies (33 mg, 67%). IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu} = 2032, 1928$ (ν_{CO}) cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.93$ (s, broad, 1H; NH), 7.65 (s, 1H; H_b), 7.56 (s, broad, 1H; H_a), 7.49 (s, 1H; H_c), 7.14 (s, 1H; H_d), 7.08 (s, 1H; H_e), 7.06, 7.02 (s, 2H each; mesityl), 6.99 (s, 1H; H_f), 6.95 (s, 1H; H_g), 6.95 (s, 2H; mesityl), 6.86 (s, broad, 1H; H_h), 2.35 (s, broad, 6H; $2 \times \text{CH}_3$ *N*-MesIm), 2.27, 2.21, 2.03, 2.01, 1.88, 1.87 ppm (s, 3H each; CH_3 *N*-MesIm); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 196.3$, 194.4, 190.9 (CO), 150.1, 143.3, 141.1, 140.5, 140.1, 135.5, 135.0, 134.9, 134.6, 134.5, 134.4, 134.1, 130.8, 130.3, 129.9, 129.6, 129.6, 129.4, 129.3, 128.7, 122.7, 122.5 (*N*-MesIm), 20.7 ($2 \times \text{CH}_3$ *N*-MesIm), 20.8 (CH_3 *N*-MesIm), 17.8, 17.0, 16.9 ppm ($6 \times \text{CH}_3$ *N*-MesIm); elemental analysis (%) for $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{ReS}$: C 49.12, H 4.33, N 8.59; found: C 49.26, H 4.12, N 8.67.

Synthesis of 4a: MeOTf (7.00 μ L, 0.06 mmol) was added to a solution of **2a** (30 mg, 0.06 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) at room temperature, and the solution changed immediately from orange to yellow. The solvent was evaporated under reduced pressure to a volume of 5 mL and the addition of hexane (20 mL) caused the precipitation of a yellow solid, which was washed with hexane (2×20 mL) and dried under vacuum (23 mg, 55%). IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu} = 2019, 1912, 1895$ (ν_{CO}) cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.88$ (s, 2H; NCHN *N*-MeIm), 7.31 (s, br, 2H; CH *N*-MeIm), 7.08 (s, 2H; CH NHC), 6.97 (s, br, 2H; CH *N*-MeIm), 3.76 (s, 6H; CH_3 *N*-MeIm), 3.41 ppm (s, 6H; CH_3 NHC); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 197.8$ (2CO), 197.4 (CO), 181.2 (Re-C), 144.6 (NCHN *N*-MeIm), 135.1 (CH *N*-MeIm), 126.2 (CH *N*-MeIm), 124.1 (CH NHC), 40.9 (CH_3 *N*-MeIm), 36.9 ppm (CH_3 NHC); elemental analysis (%) for $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{F}_3\text{O}_2\text{ReS}$: C 30.04, H 2.97, N 12.37; found: C 29.89, H 3.02, N 11.99.

Synthesis of 4c: MeOTf (6 μ L, 0.051 mmol) was added to a solution of **2c** (40 mg, 0.051 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL), and the solution changed from red to yellow. The reaction mixture was filtered through a canula and the solvent was evaporated to dryness under reduced pressure. Compound **4c** was obtained as a yellow solid, washed with hexane (2×20 mL), and dried under vacuum (36 mg, 72%). IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu} = 2028, 1919$ (ν_{CO}) cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 8.06$ (d, $J = 10.7$ Hz, 1H; H_b), 7.73, 7.58, 7.29, 7.13, 7.10 (s, 1H each; CH *N*-MesIm), 7.06 (s, 2H; mesityl), 6.92 (s, 2H; mesityl), 6.83 (s, 1H; H_c), 5.91 (d, $J = 10.7$ Hz, 1H; H_d), 3.40 (s, 3H; *N*-CH $_3$), 2.39 (s, 6H; $2 \times \text{CH}_3$ *N*-MesIm), 2.31, 2.22, 2.10, 2.08, 2.01 (s, 3H each; CH_3 *N*-MesIm), 1.91 ppm (s, 6H; $2 \times \text{CH}_3$ *N*-MesIm); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 197.0$, 194.1, 191.0 (CO), 150.9, 147.9, 141.2, 140.7, 140.0, 138.8, 136.6, 135.0, 134.7, 134.4, 134.2, 134.1, 133.9, 130.3, 130.1, 129.9, 129.7, 129.6, 129.4, 125.0, 122.9, 117.3 (*N*-MesIm), 43.4 (*N*-CH $_3$), 20.8 ($2 \times \text{CH}_3$ *N*-MesIm), 20.7, 14.5 (CH_3 *N*-MesIm), 17.1 ($2 \times \text{CH}_3$ *N*-MesIm), 17.0 ppm ($2 \times \text{CH}_3$ and CH_3 *N*-MesIm); elemental analysis (%) for $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{ReS}$: C 49.64, H 4.47, N 8.47; found: C 49.32, H 4.81, N 8.66.

Synthesis of 4d: $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.08 mL, 0.040 mmol) was added to a solution of **1d** (50 mg, 0.034 mmol) in THF (20 mL) at -78°C , and the reaction mixture changed immediately from red to yellow. The solvent was evaporated to dryness, the residue was extracted with toluene (20 mL), and filtered through a canula. MeOTf (4 μ L, 0.033 mmol) was added and the reaction mixture changed immediately from red to yellow. The resulting solution was filtered through a canula and the solvent was evaporated under reduced pressure. Slow diffusion of hexane (15 mL) into a concentrated solution in CH_2Cl_2 at -20°C afforded yellow crystals of **4d** (30 mg, 60%). IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu} = 2028, 1919$ (ν_{CO}) cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 8.01$ (d, $J = 10.7$ Hz, 1H; H_b), 7.74 (m, 8H; H_a Bar $_d$), 7.58 (m, 4H; H_g Bar $_d$), 7.40 (s, 1H; H_d), 7.25 (s, 1H; H_j), 7.11 (s, 1H; H_d), 7.03 (s, 1H; H_j), 7.00 (s, 2H; mesityl), 6.80 (s, 1H; H_d), 6.64 (s, 1H; H_j), 6.00 (d, $J = 10.7$ Hz, 1H; H_d), 3.74, 3.59, 3.39 (s, 3H each; CH_3), 2.31 (s, 3H; CH_3 *N*-MesIm), 2.22 ppm (s, 6H; $2 \times \text{CH}_3$ *N*-MesIm); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 197.0$, 194.2, 191.0 (CO), 161.7 (q ($J_{\text{CF}} = 49.9$ Hz; C_i Bar $_d$), 134.8 (C_o Bar $_d$), 128.9 (q ($J_{\text{CF}} = 28.8$ Hz; C_m Bar $_d$), 124.6 (q ($J_{\text{CF}} = 27.2$ Hz; CF_3 Bar $_d$), 117.5 (C_p Bar $_d$), 150.6, 147.6, 139.3, 138.8, 136.7, 134.1, 133.8, 130.2, 130.1, 129.8, 124.9, 122.2, 117.2 (*N*-MeIm and *N*-MesIm), 43.3, 34.5, 34.4 (CH_3), 20.6 ($2 \times \text{CH}_3$ *N*-MesIm), 17.0 ppm (CH_3 *N*-MesIm); elemental analysis (%) for $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{BF}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{Re}$: C 44.90, H 2.69, N 5.61; found: C 44.61, H 2.91, N 5.83.

Synthesis of 5: $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ (29 mg, 0.06 mmol) was added to a solution of **2a** (30 mg, 0.06 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL), and the reaction mixture was allowed to stir at room temperature for 30 min. The solvent was evaporated under reduced pressure to a volume of 5 mL and the addition of hexane (20 mL) caused the precipitation of a pale-yellow solid, which was washed with hexane (2×20 mL) and dried under vacuum. Slow diffusion of hexane (15 mL) into a concentrated solution of **5** in CH_2Cl_2 afforded crystals (one of which was used for structure determination by X-ray diffraction studies; 39 mg, 67%). IR (CH_2Cl_2): $\bar{\nu} = 2017, 1892$ (ν_{CO}) cm^{-1} ; ^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 8.32$ (s, 2H; NCHN *N*-MeIm), 7.54 (m, 15H; Ph), 6.97 (s, 1H; CH NHC), 6.95 (s, 2H; CH *N*-MeIm), 6.89 (s, 2H; CH *N*-MeIm), 6.34 (s, 1H; CH NHC), 3.92 (s, 3H; CH_3 NHC), 3.81 ppm (s, 6H; CH_3 *N*-MeIm); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 41.3$ ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 196.9$ (2CO), 196.1 (CO), 194.0 (d, $J_{\text{CP}} = 135.6$ Hz; Au-C), 141.5 (CH *N*-MeIm), 134.2 (d, $J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz; C_o PPh $_3$), 131.7 (br, $2 \times \text{CH NHC}$), 131.3 (CH *N*-MeIm), 130.1 (d, $J_{\text{CP}} = 73.0$ Hz; C_i PPh $_3$), 129.2 (d, $J_{\text{CP}} = 11.2$ Hz; C_m PPh $_3$), 121.8 (CH *N*-MeIm), 121.1 (C_p PPh $_3$), 36.2 (CH_3 NHC), 34.6 ppm ($2 \times \text{CH}_3$ *N*-MeIm); elemental analysis (%) for $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{AuClN}_3\text{P}_3\text{O}_2\text{Re}$: C 36.87, H 3.61, N 8.60; found: C 36.95, H 3.82, N 8.31.

Acknowledgements

Financial support from the Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN, project number CTQ2009-12366) and Principado de Asturias (project number IB08-104) is gratefully acknowledged. We are also grateful to Prof. K. G. Caulton for helpful suggestions.

- [1] U. D. Priyakumar, T. C. Dinadayalane, G. N. Sastry, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *337*, 361–367.
- [2] a) J. R. Katzer, R. Sivasubramanian, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1979**, *20*, 155–208; b) T. C. Ho, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1988**, *30*, 117–160; c) T. Kabe, A. Ishikawa, W. Qian in *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*, Wiley-VCH; Weinheim, **1999**; d) E. Furimsky, F. E. Massoth, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2005**, *47*, 297–489, and references therein.
- [3] a) S. D. Gray, D. P. Smith, M. A. Bruck, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5462–5463; b) K. J. Weller, S. D. Gray, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1995**, *14*, 5588–5597; c) S. D. Gray, K. J. Weller, M. A. Bruck, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678–10693; d) K. D. Allen, M. A. Bruck, S. D. Gray, R. P. Kingsborough, D. P. Smith, K. J. Weller, D. E. Wigley, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3315–3333; e) K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 225–228;

- f) K. J. Weller, P. A. Fox, S. D. Gray, D. E. Wigley, *Polyhedron* **1997**, *16*, 247–248; g) K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1998**, *17*, 322–329.
- [4] a) D. R. Neithamer, L. Parkanyi, J. F. Mitchell, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4421–4423; b) K. J. Covert, D. R. Neithamer, M. C. Zonnneville, R. E. LaPointe, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2494–2508; c) T. S. Kleckley, J. L. Bennet, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 247–248; d) J. B. Bonanno, A. S. Veige, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 173–184.
- [5] a) B. C. Bailey, H. Fan, J. C. Huffman, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6798–6799; b) A. R. Fout, B. C. Bailey, J. Tomaszewski, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12640–12641.
- [6] J. A. Pool, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *Chem. Commun.* **2005**, 2591–2593.
- [7] a) C. T. Carver, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7558–7559; b) M. J. Monreal, S. Kjan, P. L. Diaconescu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8502–8505; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8352–8355; c) C. T. Carver, D. Benitez, K. L. Miller, B. N. Williams, E. Tkatchouk, W. A. Goddard III, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10269–10278.
- [8] a) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5662–5663; b) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, A. Menéndez-Velázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13530–13531.
- [9] NHC–metal complexes have attracted considerable interest over the last two decades; for example, see: a) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; d) there are two special issues dedicated to recent developments in the organometallic chemistry of N-heterocyclic carbenes; see: *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 595–896.
- [10] Part of this work has been published in a preliminary communication; see ref. [8b].
- [11] a) A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843–849; b) D. Vagedes, G. Kehr, D. König, K. Wedeking, R. Fröhlich, G. Erker, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2015–2021; c) V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13200–13201; d) K. Araki, S. Kuwata, T. Ikariya, *Organometallics* **2008**, *27*, 2176–2178; e) O. Kaufhold, A. Stasch, T. Pape, A. Hepp, P. G. Edwards, P. D. Newman, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 306–317; f) J. Ruiz, A. Berros, B. F. Perandones, M. Vivanco, *Dalton Trans.* **2009**, 6999–7007.
- [12] J. Ruiz, B. F. Perandones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298–9299.
- [13] a) E. Álvarez, S. Conejero, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060–13061; b) E. Álvarez, S. Conejero, P. Lara, J. A. López, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, D. del Río, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14130–14131; c) S. Conejero, P. Lara, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, V. Salazar, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4452–4455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4380–4383; d) G. Song, Y. Li, S. Chen, X. Li, *Chem. Commun.* **2008**, 3558–3560; e) M. Paneque, M. L. Poveda, F. Vattier, E. Álvarez, E. Carmona, *Chem. Commun.* **2009**, 5561–5562; f) G. Song, Y. Su, R. A. Periana, R. H. Crabtree, K. Han, H. Zhang, X. Li, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 924–929; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 912–917.
- [14] a) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Alvarez, E. Oñate, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044–13045; b) M. L. Buil, M. A. Esteruelas, K. Garcés, M. Oliván, E. Oñate, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10998–10999; c) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Alvarez, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, *26*, 5239–5245; d) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Alvarez, E. Oñate, *Organometallics* **2008**, *27*, 6236–6244; e) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Alvarez, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2009**, *28*, 2276–2284.
- [15] a) K. L. Tan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3202–3203; b) J. C. Lewis, S. H. Wiedemann, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 35–38; c) S. H. Wiedemann, J. C. Lewis, J. A. Ellman, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2452–2462; d) J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5332–5333; e) M. W. Gribble, Jr., J. A. Ellman, R. G. Bergman, *Organometallics* **2008**, *27*, 2152–2155.
- [16] Tautomerisation of C- to N-bound N-alkylimidazoles has been reported; see: a) S. Burling, M. F. Mahon, R. E. Powell, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702–13703; b) X. Wang, H. Chen, X. Li, *Organometallics* **2007**, *26*, 4684–4687.
- [17] To the best of our knowledge, there are just two examples of fully characterised (including X-ray structures) metal compounds with both imidazol-2-yl and NH–NHC ligands; see refs. [11c, 11d].
- [18] a) C.-Y. Liu, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1055–1061; b) W. A. Herrmann, D. Mihailos, K. Ofele, P. Kiprof, F. Belmedjahed, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1795–1799; c) W.-M. Xue, M. C.-W. Chan, Z.-M. Su, K.-K. Cheung, S.-T. Liu, C.-M. Che, *Organometallics* **1998**, *17*, 1622–1630; d) O. Kaufhold, A. Stasch, P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2007**, 1822–1824; e) O. Hiltner, E. Herdtweck, M. Drees, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1825–1831.
- [19] Selected crystallographic data for **4a**: $C_{17}H_{20}F_3N_3O_3ReS$, $M_r = 679.65$, monoclinic, $P2_1/c$; $a = 7.4097(2)$, $b = 11.7825(4)$, $c = 26.2789(10)$ Å, $\beta = 95.009(5)^\circ$, $150(2)$ K, $V = 2285.5(1)$ Å³, $Z = 4$; 10976 reflections measured, 3722 independent ($R_{int} = 0.1082$); $R_1 = 0.1433$, $wR_2 = 0.3364$ (all data).
- [20] a) G. Sini, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 602–604; b) for the Ru^{II} system developed by Whittlesey and co-workers (ref. [16a]), DFT calculations were employed to study the factors that control the energetic preference for the N-bound tautomer; see: L. J. L. Hüller, S. A. Macgregor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2000–2006.
- [21] a) A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843–849; b) A. Wacker, C. G. Yan, G. Kaltenpoth, A. Ginsberg, A. M. Arif, R. D. Ernst, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 195–202.
- [22] F. Bonati, A. Burini, B. R. Pietroni, B. Bovio, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 147–160.
- [23] For example, see: a) P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411–2418; b) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 551–560.
- [24] Selected crystallographic data for **5**: $C_{67}H_{66}Au_2Cl_4N_{12}O_6P_2Re_2$, $M_r = 2105.39$, orthorhombic, $P2_12_12_1$; $a = 15.767(5)$, $b = 15.898(5)$, $c = 30.324(15)$ Å, $150(2)$ K, $V = 7579(4)$ Å³, $Z = 4$; 13836 reflections measured, 13836 independent ($R_{int} = 0.0602$); $R_1 = 0.0509$, $wR_2 = 0.1351$ (all data).
- [25] J. Pérez, L. Riera, L. Ion, V. Riera, K. M. Anderson, J. W. Steed, D. Miguel, *Dalton Trans.* **2008**, 878–886.
- [26] C. Radloff, J. J. Weigand, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2009**, 9392–9394.
- [27] The protonated NH–NHC compounds **3c,d** were described in our preliminary communication; see ref. [8b] and The Supporting Information.
- [28] Selected crystallographic data for **4d**: $C_{38}H_{43}BCl_3F_{23}N_6O_3Re$, $M_r = 1666.79$, triclinic, $P1$; $a = 12.0920(2)$, $b = 14.3835(4)$, $c = 21.6057(6)$ Å, $\alpha = 77.0873(1)^\circ$, $\beta = 86.0152(1)^\circ$, $\gamma = 65.8507(2)^\circ$, $150(2)$ K, $V = 3341.2(2)$ Å³, $Z = 2$; 12111 reflections measured, 12111 independent ($R_{int} = 0.0563$); $R_1 = 0.0587$, $wR_2 = 0.1528$ (all data).
- [29] D. Vagedes, G. Kehr, D. König, K. Wedeking, R. Fröhlich, G. Erker, C. Mück-Lichtenfeld, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2015–2021.
- [30] S. Solé, H. Gornitzka, O. Guerret, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9100–9101.
- [31] A. A. Gridnev, I. M. Mihaltsseva, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547–1555.
- [32] J. Nitschke, S. P. Schmidt, W. C. Troglar, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1972–1978.
- [33] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85–91.

- [34] CrysAlisPro CCD, CrysAlisPro RED, Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire.
- [35] Collect, Data collection software, Bruker AXS, Delft.
- [36] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307–326.
- [37] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, 51, 33–38.
- [38] SHELXL97, G. M. Sheldrick, University of Göttingen, Göttingen, **1997**.
- [39] a) M. R. Churchill, L. A. Buttrey, J. Keister, J. W. Ziller, T. S. Janic, W. S. Striejewski, *Organometallics* **1990**, 9, 766–773; b) J. A. Cabeza, I. del Río, S. García-Granda, L. Martínez-Méndez, E. Pérez Carreño, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6040–6052, and references therein.
- [40] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., J. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [41] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [42] W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [43] J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299–310.
- [44] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, 3, 214–218.
- [45] a) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2154–2161; b) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5523–5527.
- [46] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York, **1976**.
- [47] a) E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899–926; b) Weinhold, J. E. Carpenter in *The Structure of Small Molecules and Ions* (Eds.: R. Naaman, Z. Vager), Springer, New York, **1988**.

Received: February 21, 2010
Published online: June 22, 2010

Heterocyclic Carbenes

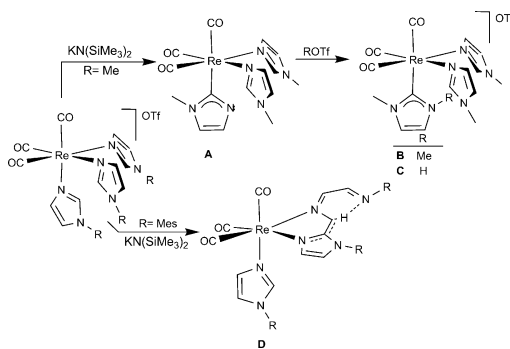
From Bis(*N*-Alkylimidazole) to Bis(NH–NHC) in Rhenium Carbonyl Complexes**

Miguel A. Huertos, Julio Pérez,* Lucía Riera,* Jesús Díaz, and Ramón López*

The current importance of nitrogen heterocyclic carbene (NHC) ligands in several areas of coordination chemistry and catalysis can hardly be overemphasized.^[1] The deprotonation of imidazolium salts is the prime route to NHCs; however, the study of the transformations relating imidazole and NHC ligands is still an emerging area of research. The thermodynamic preference for N- or C-coordination in imidazoles has been theoretically investigated by Crabtree et al.^[2] Several examples of tautomerization in pyridinic ligands have been published;^[3] however, apart from the work reported by Sundberg et al. on Ru^{II} NHC complexes that were obtained in a very low yield,^[4] only a similar tautomerization in a nonchelated imidazole ligand has been proposed by Bergman et al.^[5] Ruthenium- and iridium-mediated tautomerizations from NHC to imidazole ligands were reported by the groups of Whittlesey^[6] and Li,^[7] respectively, whereas imidazole to NHC tautomerizations aided by chelate ring formation mediated by Ir and Ru were reported by the groups of Grotjahn^[8] and of Kuwata,^[9] respectively. Ruiz and Perandones reported the base-promoted tautomerization of imidazole ligands to NHCs at a manganese(I) center.^[10] Our group found that the outcome of related reactions at

Re^I dramatically depends on the nature of the ancillary ligands and the substituents at the nitrogen atom of the *N*-alkylimidazole (*N*-RIm) ligand (see below).^[11]

As previously found by our group and shown in Scheme 1, imidazol-2-yl complex **A**, the product of the deprotonation of [Re(CO)₃(*N*-MeIm)₂]OTf (*N*-MeIm = *N*-methylimidazole; Tf = trifluoromethanesulfonyl), can be methylated to afford

Scheme 1. Reactivity of the Re^I imidazole compounds studied.

[*] M. A. Huertos, Dr. J. Pérez
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica-IUQOEM
Universidad de Oviedo-CSIC
C/Julián Clavería 8, 33006 Oviedo (Spain)
E-mail: japm@uniovi.es

Dr. L. Riera
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA)
Universidad de Zaragoza-CSIC
C/Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza (Spain)
E-mail: riera@unizar.es

Dr. J. Díaz
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
Universidad de Extremadura
Avda de la Universidad s/n, 10071 Cáceres (Spain)

Dr. R. López
Departamento de Química Física y Analítica
Universidad de Oviedo
C/Julián Clavería 8, 33006 Oviedo (Spain)
E-mail: rlopez@uniovi.es

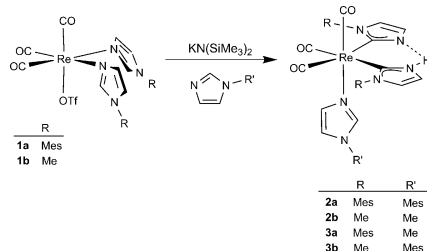
[**] Financial support from the Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN, No. CTQ2009-12366) and Principado de Asturias (No. IB08-104) is gratefully acknowledged. NHC = N-heterocyclic carbene.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201002879>.

the NHC compound **B** or protonated to yield **C**, which features an NH–NHC ligand. In contrast, employment of [Re(CO)₃(*N*-MesIm)₂]OTf (*N*-MesIm = *N*-mesitylimidazole) as precursor leads to ring opening.^[11b] Also, deprotonation of complexes with one *N*-RIm ligand and either 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline results in C–C coupling and activation of one of the pyridine rings of the diimine chelate.^[11a] This wealth of new reactivity patterns prompted us to extend our studies by investigating the deprotonation of [Re(OTf)(CO)₃(*N*-RIm)₂] complexes.

Complex [Re(OTf)(CO)₃(*N*-MesIm)₂] (**1a**), prepared by reaction of [ReBr(CO)₃] and *N*-MesIm followed by AgOTf, reacted instantaneously with an equimolar amount of KN(SiMe₃)₂ in THF (see Scheme 2). Compound **2a** could be isolated in 38% yield from the crude reaction mixture and was characterized by IR spectroscopy, NMR spectroscopy, and X-ray diffraction (Figure 1a).^[12,13] It was found to contain a *fac*-[Re(CO)₃] fragment (νCO bands at 1995 and 1872 cm^{−1} in the IR spectrum) bonded to one *N*-MesIm ligand, one imidazol-2-yl ligand, and one NH–NHC ligand, the latter two resulting from N–Re to C–Re change in the coordination mode of two *N*-MesIm ligands. The large shift to lower-

Communications



Scheme 2. Reactivity of $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-RIm})]$ compounds **1a** and **1b**.

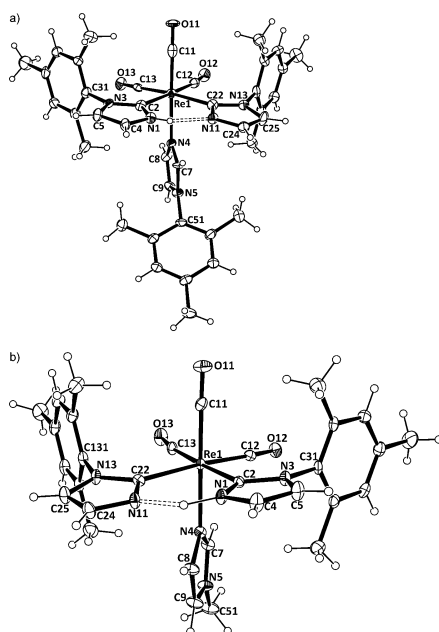


Figure 1. Molecular structures of a) **2a** and b) **3a** (thermal ellipsoids set at 30% probability).

wavenumber values in the ν_{CO} bands (those of **1a** occur at 2033, 1925, and 1897 cm^{-1}) reflects the strong σ -donor character of the C-bound heterocyclic ligands.

The NH group of the NH-NHC ligand acts as a hydrogen-bond donor towards the uncoordinated nitrogen atom of the imidazol-2-yl ligand, and contributes to the virtual coplanarity of the two heterocyclic ligands. A molecular mirror plane is

evident from the ^1H and ^{13}C NMR spectra of **2a**, thus indicating the fast (even at low temperature) H^+ transfer between the two nitrogen atoms, that is, the complex can be described as featuring two imidazol-2-yl ligands that share a proton. The Re-bonded carbon atom of these ligands occurs at $\delta = 180.7\text{ ppm}$ in the ^{13}C NMR spectrum, and the two Re–C bond lengths are undistinguishable (Re–C2 2.214(10) and Re–C22 2.207(9) Å), which shows the close similarity between imidazol-2-yl and NH-NHC ligands. It could be argued that their similarity is the result of an intermediate imidazolyl carbene character resulting from the proton being equally shared between both ligands. However, it should be noted that similar Re–C distances and ^{13}C chemical shifts were also found in compounds **A** and **C** in Scheme 1.^[11b,c] In a few instances imidazol-2-yl complexes were found to be stable enough so that they could be isolated, and these species and NH-NHC complexes can interconvert by H^+ -transfer reactions.^[8,9]

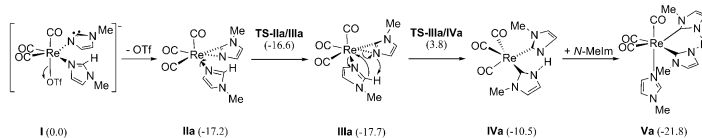
The yield of **2a** increased to 86% when its preparation was conducted in the presence of an equimolar amount of *N*-MesIm, as expected since, in its absence, part of the bis(imidazole) precursor **1a** must have acted as a sacrificial source of *N*-MesIm.^[14]

The deprotonation of the cationic tris(*N*-mesitylimidazol-2-yl) rhenium tricarbonyl complex under the same conditions led to a completely different product (compound **D** in Scheme 1). This proves that it is the neutral complex **1a**, rather than the $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_3]\text{OTf}$ species (the likely product of the reaction of **1a** with *N*-MesIm) that undergoes deprotonation. This is not surprising because the formation of $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})_3]\text{OTf}$ from **1a** and *N*-MesIm could not be spectroscopically detected after two days in THF at room temperature.^[15]

The reaction of $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2]$ (**1b**) with $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ and *N*-MeIm afforded the *N*-methyl analogue of **2a**, which was spectroscopically characterized. To investigate the exact fate of the entering imidazole in the product, the reactions of a) **1a** with base and

N-MeIm, and b) **1b** with base and *N*-MesIm were conducted. The products, the mixed complexes **3a** and **3b**, respectively, were fully characterized by spectroscopic means, and the solid-state structure of **3a**, determined by X-ray diffraction,^[12,16] was found to be similar to that of **2a** (Figure 1b). The externally added imidazole was found to be N-coordinated in these complexes, which suggests that the change in the N–Re to C–Re coordination mode precedes the coordination of the entering substituted imidazole. Indeed, this reaction seemed to be quite general, and the addition of 4-dimethylaminopyridine (py^*) as external ligand similarly afforded $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{C-MeIm})_2(\text{py}^*)]\text{OTf}$ (**4**).^[14]

To gain insight into the mechanism details, a density functional theory (DFT) study was performed.^[17] A schematic view of the most favorable reaction mechanism is shown in Scheme 3 (see also the Supporting Information for alternative reaction mechanisms). The Gibbs free energy in THF solution (in parentheses) is referred to that of the deprotonated species $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-MeIm})_2]^-$ (see **I** in Scheme 3) and *N*-MeIm. The reaction starts with the loss of triflate from **I** to give intermediate **IIa**, in which the Re atom is simultaneously



Scheme 3. Most favorable mechanism for the evolution of the deprotonation product of $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_2(\text{N-MeIm})_2]$ at the B3LYP/6-31+G(d,p) (LANL2DZ+*f* for Re) theoretical level. Relative Gibbs energies in solution [kcal mol^{-1}] are given in parentheses.

interacting with the noncoordinated N atom and the C2 atom of the imidazolyl ligand. All attempts to locate the transition state (TS) where the triflate anion came out failed, but the energy of this route has to be really small considering that the new species is neutral; moreover, potassium triflate is an insoluble salt that precipitates from the reaction medium. Intermediate **IIa** undergoes a rotation of the imidazole ring around the N–Re bond through **TS-IIa/IIIa** to give the intermediate **IIIa**. **TS-IIIa/IVa** connects **IIIa** with intermediate **IVa** wherein the two heterocyclic ligands are C-bound to the Re atom. Finally, addition of *N*-MeIm to **IVa** leads to the formation of a rhenium imidazol-2-yl (carbene) complex **Va** without any TS. The formation of the rhenium imidazolyl carbene complex would imply a Gibbs energy barrier in solution of $21.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, consistent with the fast formation of the product experimentally observed.

A key feature of the proposed mechanism is the intermediacy of $\eta^2\text{-N,C}$ -imidazolyl complexes, which make possible ligand dissociation without going through high-energy five-coordinate species. Stable $\eta^2\text{-N,C}$ -imidazolyl complexes have been disclosed by Monreal and Diaconescu in scandium and uranium chemistry.^[18]

The reaction of **2b** with trifluoromethanesulfonic acid (HOTf) afforded **5**, the triflate salt of the bis(NH–NHC) complex resulting from protonation at nitrogen.^[19] The shift to higher frequencies of the IR νCO bands of **5** (2012, 1913, and 1886 cm^{-1}) indicates the formation of a cationic derivative. The NMR spectra (^1H and ^{13}C NMR) showed the C_s symmetry of the molecule, and the most informative signal at 175.0 ppm is assigned to carbenic C atoms. An X-ray diffraction analysis (Figure 2) confirmed the proposed structure,^[12,20] the Re–C carbenic bond distances (2.183(6) and 2.185(5) Å) being very similar to those discussed above for **2a** and those previously reported.^[11b,c]

In summary, the overall formation of **5** from **1b** involves, besides the substitution of OTf by the entering imidazole, the formation of two new Re–C bonds at the expense of the two Re–N bonds. Deprotonation of a coordinated *N*-MeIm ligand in $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{N-MeIm})_2]\text{OTf}$ followed by protonation of the resulting imidazol-2-yl ligand affords an NHC complex (see Scheme 1). The present formation of the bis(carbene) complex from the bis(imidazole) precursor is not just twice that process, because the addition of only one equivalent of base triggers the N–Re to C–Re rearrangement of two imidazole ligands. Notably, when the deprotonation reactions of a) the tris(*N*-MesIm) compound or b) the triflate complex **1a** are carried out in the presence of free *N*-MesIm, the components of the reactant mixture are the same, whereas different

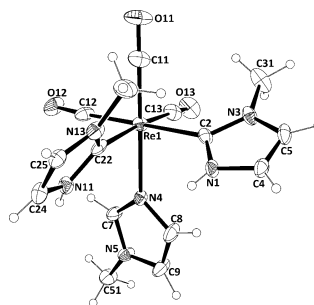


Figure 2. Molecular structure of the cation of compound **5** (thermal ellipsoids set at 30% probability).

isomers are obtained as products. The formation of the ring-opening product in the former case or the imidazolyl carbene in the latter shows again the extreme sensitivity of the reaction course to the exact nature and number of the ligands. Further studies on the deprotonation of rhenium imidazolyl complexes with different sets of ligands are in progress.

Received: May 12, 2010
Published online: July 29, 2010

Keywords: carbene ligands · density functional calculations · nitrogen heterocycles · protonation · rhenium

- a) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612–3676; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122–3172; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290–1309; d) special issue on recent developments in the organometallic chemistry of *N*-heterocyclic carbenes (edited by R. H. Crabtree): *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 595–896.
- G. Sini, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 602–604.
- G. Song, Y. Su, R. A. Periana, R. H. Crabtree, K. Han, H. Zhang, X. Li, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 924–929; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 912–917, and references therein.
- R. J. Sundberg, R. F. Bryan, I. F. Taylor, Jr., H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 381–392.

Communications

- [5] a) K. L. Tan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3202–3203; b) J. C. Lewis, S. H. Wiedemann, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 35–38.
- [6] S. Burling, M. F. Mahon, R. E. Powell, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702–13703.
- [7] X. Wang, H. Chen, X. Li, *Organometallics* **2007**, *26*, 4684–4687.
- [8] V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13200–13201.
- [9] K. Araki, S. Kuwata, T. Ikariya, *Organometallics* **2008**, *27*, 2176–2178.
- [10] J. Ruiz, B. F. Perandones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298–9299.
- [11] a) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5662–5663; b) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, A. Menéndez-Velázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13530–13531; c) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8495–8507.
- [12] CCDC 776191 (**1a**), 776192 (**2a**), 776193 (**3a**), and 776195 (**5**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.
- [13] Selected crystallographic data for **2a**: $C_{40}H_{40}N_6O_4Re$, $M = 920.11$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 19.2434(3)$, $b = 15.2881(2)$, $c = 28.6367(5)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90^\circ$, $150(2)$ K, $V = 8424.8(2)$ Å³, $Z = 8$; 29800 reflections measured, 8171 independent ($R_{int} = 0.1176$); $R_1 = 0.0699$, $wR_2 = 0.1435$ (all data).
- [14] See the Supporting Information for further experimental details.
- [15] On the other hand, starting materials **1a** and **1b** are obtained as pure species that have been fully characterized, including by X-ray diffraction for compound **1a** (see the Supporting Information).
- [16] Selected crystallographic data for **3a**: $C_{35}H_{38}N_4O_4Re$, $M = 776.91$, monoclinic, $C2/c$, $a = 21.6583(6)$, $b = 15.1624(5)$, $c = 21.1537(5)$ Å, $\alpha = 90$, $\beta = 106.518(2)$, $\gamma = 90^\circ$, $150(1)$ K, $V = 6660.0(3)$ Å³, $Z = 8$; 28086 reflections measured, 6837 independent ($wR_{int} = 0.0516$); $R_1 = 0.0323$, $wR_2 = 0.0712$ (all data).
- [17] Quantum chemical computations were carried out with Gaussian 03 (Revision D.01), M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2004**. See the Supporting Information for details and complete reference.
- [18] M. J. Monreal, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7676–7683, and references therein.
- [19] An example of a rhenium bis(NHC) complex has been recently prepared by a different method, see: O. Hiltner, E. Herdtweck, M. Drees, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1825–1831.
- [20] Selected crystallographic data for **5**: $C_{10}H_{18}F_3N_6O_4ReS$, $M = 665.62$, triclinic, $P1$, $a = 7.428(5)$, $b = 12.332(5)$, $c = 12.392(5)$ Å, $\alpha = 94.329(5)$, $\beta = 95.113(5)$, $\gamma = 98.155(5)^\circ$, $150(1)$ K, $V = 1114.7(10)$ Å³, $Z = 2$; 16691 reflections measured, 4372 independent ($wR_{int} = 0.0484$); $R_1 = 0.0331$, $wR_2 = 0.0729$ (all data).

Organometallic Complexes with Terminal Imidazolato Ligands and Their Use as Metallocenoligands

Eva Gómez,[†] Miguel A. Huertos,[†] Julio Pérez,^{*,†} Lucía Riera,^{*,†} and Amador Menéndez-Velázquez[‡][†]Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, IUQOEM, Universidad de Oviedo, CSIC, C/Julían Clavería 8, 33006 Oviedo, Spain, [‡]Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Universidad de Zaragoza, CSIC, C/Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain, and[§]Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología, Instituto Tecnológico de Materiales de Asturias, Parque Tecnológico de Asturias, E-33428 Llanera, Asturias

Received June 21, 2010

Compounds $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{Hlm})]\text{OTf}$ (**1**) and $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{-R-2})(\text{CO})_2(\text{Hlm})(\text{phen})]\text{BAR}'_4$ [**R** = Me (**2a**), H (**2b**); **Ar'** = 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl; Hlm = 1*H*-imidazole] were prepared from 1*H*-imidazole and either $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{bipy})(\text{CO})_3]$ or $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{-R-2})(\text{CO})_2(\text{phen})]$. Compounds **1**, **2a**, and **2b** were deprotonated to afford the terminal *κ*-*N*-imidazolato complexes $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{Im})]$ (**3**) and $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{-R-2})(\text{CO})_2(\text{Im})(\text{phen})]$ [**R** = Me (**4a**), H (**4b**)], which were fully characterized, including an X-ray structural determination of **3**. The topological analysis of the electron density (obtained from the X-ray diffraction study) and its Laplacian were used to characterize the differences in the electron density at the five-membered ring ligand between the imidazole and imidazolato complexes **1** and **3**. The reaction of complexes **3**, **4a**, and **4b** with the appropriate organometallic complexes afforded the bimetallic imidazolato-bridged compounds $[\{\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\}_2(\mu\text{-Im})]\text{OTf}$ (**5**), $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})\}_2(\mu\text{-Im})]\text{OTf}$ (**6**), and $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{phen})\}_2(\mu\text{-Im})]\text{OTf}$ (**7**). The reaction of $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{Im})(\text{phen})]$ (**4a**) with SnClPh_3 led to the formation of the trinuclear complex $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})(\mu\text{-Im})\}_2\{\text{SnPh}_3\}]\text{BAR}'_4$ (**8**).

Introduction

N,N'-Dialkylimidazolium salts serve as ionic liquids,¹ as hydrogen-bond donors in supramolecular hosts,² and as precursors for the synthesis of *N*-heterocyclic carbenes.³ Cationic metal complexes with *N*-alkylimidazole ligands can be regarded as *N*-metalated analogues of *N,N'*-dialkylimidazolium cations.⁴ We have investigated the ability of the C2–H groups of *N*-alkylimidazole ligands in cationic metal complexes to act as hydrogen-bond donors,⁵ as well as the unprecedented reactivity patterns resulting from deprotonation of these groups.⁶ Aiming to extend these works, we decided to investigate the possibility of preparing *N,N'*-dimetalated

analogues of *N,N'*-dialkylimidazolium cations, i.e., complexes in which an (anionic) imidazolato ligand would bridge two cationic metal fragments, so that the overall dinuclear complex would be cationic.

In our previous studies with imidazole complexes, we have employed allylmolybdenum(II) dicarbonyl and -rhenium(I) tricarbonyl fragments because of their stability (CO-substitution reactions in complexes of this type do not occur easily), ease of preparation, and presence of CO groups, which could serve as a spectroscopic (IR) handle. 2,2'-Bipyridine (bipy) and 1,10-phenanthroline (phen) are stable chelates. Therefore, their presence as ancillary ligands, blocking two coordination sites, would help to prevent the direct formation of dinuclear compounds upon deprotonation (see below). Also, the redox stability of allylmolybdenum(II) dicarbonyl and -rhenium(I) tricarbonyl complexes would ensure that deprotonation of cationic complexes would afford neutral products rather than trigger electron transfer. Therefore, the imidazolato complexes of $\{\text{Mo}(\text{allyl})(\text{CO})_2(\text{phen})\}$ and $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}$ fragments were targeted.

Imidazoles form stable complexes with a variety of metal fragments, which, in most cases, are easily prepared through substitution reactions. We therefore thought that the most general route to the synthesis of cationic imidazolato-bridged dinuclear compounds would be deprotonation of a cationic

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: riera@unizar.es (L.R.), japm@uniovi.es (J.P.).

(1) Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; De Cian, A. *Organometallics* **1998**, *17*, 815.

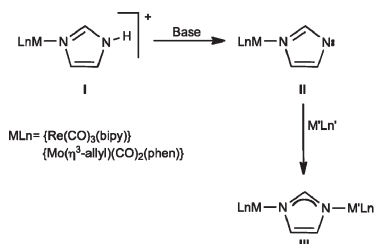
(2) (a) Yoon, J.; Kim, S. K.; Singh, N. J.; Kim, K. S. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 355. (b) Amendola, V.; Boicchi, M.; Colasson, B.; Fabbrizzi, L.; Douton, M.-J. R.; Uguzzoli, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6920.

(3) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.

(4) Praterius, J. R.; Wang, R.; Crudden, C. M. *Organometallics* **2010**, *29*, 554.

(5) Pérez, J.; Riera, L.; Ion, L.; Riera, V.; Anderson, K. M.; Steed, J. W.; Miguel, D. *Dalton Trans.* **2008**, 878.

(6) (a) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5662. (b) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Menéndez-Velázquez, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13530.

Scheme 1. General Reaction Scheme of the Results Included in This Article

mononuclear complex of a parent imidazole. The product would be a neutral complex with a terminal imidazolate ligand. Next this product would be able to react with a cationic complex containing a labile ligand, which could be displaced by the uncoordinated nitrogen of the imidazolate ligand (Scheme 1).

Imidazolate-bridged transition-metal complexes have been known since the early 1960s⁷ and have attracted considerable interest because the X-ray crystal structure of the enzyme bovine erythrocyte superoxide dismutase showed that the active site consisted of a Zn–Cu bimetallic pair bridged by the imidazolate group of a deprotonated histidine residue.⁸ An imidazolate (histidine) bridge has also been proposed to exist between copper and iron in cytochrome *c* oxidase.⁹ Therefore, numerous studies have been focused on the synthesis of binuclear imidazolate-bridged complexes to mimic active sites in metalloproteins [the more widely employed metals have been copper(II), zinc(II), nickel(II), and iron(III)].¹⁰ Imidazolate bridges have also been used in

the synthesis of zeolitic metal–organic fragments that show potential for gas (H_2 and CO_2) storage.¹¹

The isolation of monomeric imidazolate (Im) complexes has proven to be difficult because of the bidentate nature of Im, which frequently led to oligomeric or polymeric species.¹² As far as we know, just a few terminal imidazolate metal complexes have been reported (fully characterized examples, including the X-ray structure, are very scarce¹³), and none of them is an organometallic complex.¹⁴

Herein we report the synthesis of a complete series of complexes of rhenium(I) and molybdenum(II), including the parent imidazole species (type I, Scheme 1), the monomeric κ -N-imidazolate derivatives (type II, Scheme 1), and the use of the latter as metalloligands to afford homo- or heteropolymetallic complexes containing μ - κ -N: κ -N'-imidazolate units (type III, Scheme 1).

Experimental Section

General Procedures. All manipulations were carried out under a nitrogen atmosphere using Schlenk techniques. Solvents were distilled from sodium (hexanes), sodium/benzophenone (tetrahydrofuran, THF), and CaH_2 (CH_2Cl_2). Compounds $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{bipy})(\text{CO})_3]$,¹⁵ $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{-2-R})(\text{CO})_2(\text{phen})]$ ($\text{R} = \text{H}$, Me),¹⁶ and NaBARf_4 ¹⁷ were prepared as previously reported. Deuterated dichloromethane (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) was stored under nitrogen in a Young tube and used without further purification. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300, DPX-300, or Avance 400 spectrometer. NMR spectra are referred to the internal residual solvent peak for ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR. IR solution spectra were obtained in a Perkin-Elmer FT 1720-X spectrometer using 0.2 mm CaF_2 cells. NMR samples were prepared under nitrogen using Kontes manifolds purchased from Aldrich.

Crystal Structure Determination. General Description. For Compounds **3**, **5**, and **8**. Data collection was performed at 293(2) K (compounds **3** and **5**) and 150 (2) K (compound **8**) on a Nonius Kappa CCD single-crystal diffractometer, using Mo $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Images were collected up to $2\theta = 140^\circ$ at a 29 mm fixed crystal–detector distance, using the oscillation method. The data collection strategy was calculated with the program *Collect*.¹⁸ Data reduction and cell refinement were performed with the programs *HKL Denzo* and *Scalepack*.¹⁹ A semiempirical absorption correction was applied using the program *SORTAV*.²⁰ For Compounds **1** and **7**. Data collection was performed at 150(2) K (compound **1**) and 293(2) K (compound **7**) on an Oxford Diffraction Xcalibur Nova single-crystal diffractometer, using Cu $\text{K}\alpha$

(7) (a) Jarvis, J. A. J.; Wells, A. F. *Acta Crystallogr.* **1960**, *13*, 1027. (b) Bauman, J. E., Jr.; Wang, J. C. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 368. (c) Brown, G. P.; Afergut, S. J. *Polym. Sci.* **1964**, *A2*, 1839. (d) Inoue, M.; Kishita, M.; Kubo, M. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 626.

(8) Richardson, J. S.; Thomas, K. A.; Rubin, B. H.; Richardson, D. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1975**, *72*, 1349.

(9) Palmer, G.; Babcock, G. T.; Vickery, L. E. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1976**, *73*, 2206.

(10) (a) Kolks, G.; Frihart, C. R.; Rabinowitz, H. N.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5720. (b) Kolks, G.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5804. (c) Landrum, J. T.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3232. (d) Isied, S. S.; Kuehn, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6756. (e) Coughlin, P. K.; Dewan, J. C.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 265. (f) Dewan, J. C.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2079. (g) Katz, R. N.; Kolks, G.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3845. (h) Davis, W. M.; Dewan, J. C.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2928. (i) Sato, M.; Nagae, S.; Uehara, M.; Nakaya, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1661. (j) Benicini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D.; Zanchini, C. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 398. (k) Costes, J.-P.; Serra, J.-F.; Dahan, F.; Laurent, J.-P. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2790. (l) Koch, C. A.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7645. (m) Matsumoto, N.; Inoue, K.; Okawa, H.; Kida, S. *Chem. Lett.* **1989**, 1251. (n) Wang, R.; Brewer, G. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 117. (o) Pierre, J.-L.; Chautemps, P.; Refaif, S.; Beguin, C.; El Marzouki, A.; Serratrice, G.; Saint-Aman, E.; Rey, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1965. (p) Mao, Z.-W.; Chen, M.-Q.; Tan, X.-S.; Liu, J.; Tang, W.-X. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2889. (q) Rettig, S. J.; Storr, A.; Summers, D. A.; Thompson, R. C.; Trotter, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8675. (r) Colacio, E.; Dominguez-Vera, J. M.; Ghazi, M.; Kivekäs, R.; Klinga, M.; Moreno, J. M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3040.

(11) (a) Tian, Y. Q.; Cai, C. X.; Ji, Y.; You, X. Z.; Peng, S. M.; Lee, G. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1384. (b) Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 10186. (c) Hayashi, H.; Côté, A. P.; Furukawa, H.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 501. (d) Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2008**, *319*, 939.

(12) For example, see: (a) Masciocchi, N.; Arduozio, G. A.; La Monica, G.; Maspero, A.; Galli, S.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6983. (b) Glaser, T.; Heidemeier, M.; Hahn, F. E.; Pape, T.; Lügger, T. Z. *Naturforsch.* **2003**, *505*. (c) Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. *Chem. Commun.* **2006**, 1689. (d) Zhang, J.; Cai, R.; Chen, Z.; Zhou, X. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 321.

(13) (a) Storm, C. B.; Freeman, C. M.; Butcher, R. J.; Turner, A. H.; Rowan, N. S.; Johnson, F. O.; Sinn, E. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 678. (b) Quinn, R.; Strouse, C. E.; Valentine, J. S. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3934. (c) Mandon, D.; Ott-Woelfel, F.; Foscher, J.; Weiss, R.; Bill, E.; Trautwein, A. X. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2442.

(14) Selected examples of κ -imidazolate complexes: (a) Veltheer, J. E.; Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12478. (b) Nomiya, K.; Tsuda, K.; Tanabe, Y.; Nagano, H. *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *69*, 9. (c) Sunatsuki, Y.; Ohta, H.; Kojima, M.; Ikuta, Y.; Goto, Y.; Matsumoto, N.; Iijima, S.; Akashi, H.; Kaizaki, S.; Dahan, F.; Tsuchigae, J.-P. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4154.

(15) Stor, G. J.; Hartl, F.; van Outerstep, J. W.; Stufkens, D. J. *Organometallics* **1995**, *14*, 1115.

(16) Brisdon, B. J.; Griffin, G. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1999.

(17) Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F., Jr. *Organometallics* **1992**, *11*, 3920.

(18) COLLECT; Nonius BV: Delft, The Netherlands, 1997–2004.

(19) Otwinowski, Z.; Minor, W. *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307.

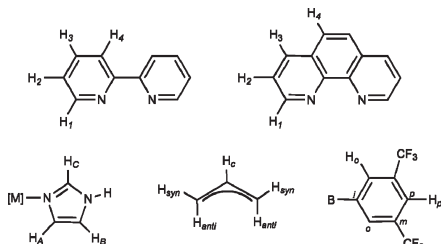
(20) Blessing, R. H. *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33.

Article

radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) for compound **1** and Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) for compound **7**. Images were collected at a 65 mm fixed crystal–detector distance, using the oscillation method, with Φ oscillation and variable exposure time per image (4–16 s). The data collection strategy was calculated with the program *CrysAlis CCD*.²¹ Data reduction and cell refinement were performed with the program *CrysAlis RED*.²¹ An empirical absorption correction was applied using the SCALE3 ABSPACK algorithm, as implemented in the program *CrysAlis RED*.²¹ **Structure Solution and Refinement (All)**. The structures were solved by direct methods with *SHELXTL*.²² All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atoms were set in calculated positions and refined as riding atoms, with a common thermal parameter. Calculations were made with *SHELXTL* and *PARST*.²³

For topological analysis of the electron densities, the MOL-FINDER procedure was used.²⁴

The labeling schemes for ^1H and ^{13}C NMR spectra are as follows:



[Re(bipy)(CO)₃(HIm)]OTf (1). 1*H*-Imidazole (HIm; 0.006 g, 0.088 mmol) was added to a solution of [Re(OTf)(bipy)(CO)₃] (0.050 g, 0.087 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL), and the mixture was stirred overnight at room temperature. The resulting yellow solution was concentrated under reduced pressure to a volume of 10 mL, and the addition of hexane (20 mL) caused precipitation of a yellow solid, which was washed with hexane (2 × 20 mL) and diethyl ether (2 × 20 mL). The slow diffusion of hexane into a concentrated solution of compound **1** in CH₂Cl₂ at –20 °C afforded yellow crystals, one of which was used for the X-ray structure determination. Yield: 0.053 g (96%). IR (CH₂Cl₂): 2032vs, 1926s (ν_{CO}). ^1H NMR (CD₂Cl₂): δ 11.85 [s, br, 1H, NH], 9.11 [m, 2H, H1 bipy], 8.33 [m, 2H, H4 bipy], 8.24 [m, 2H, H2 bipy], 7.71 [m, 2H, H3 bipy], 7.12 [s, 1H, HC HIm], 6.94 [s, 1H, HA HIm], 6.71 [s, 1H, HB HIm]. ^{13}C NMR (CD₂Cl₂): δ 196.3 [C=O], 191.2 [CO], 155.9, 153.6, 141.1, 129.3, 124.7 [bipy], 137.9, 128.8, 119.1 [HIm]. Anal. Calcd for C₁₇H₁₂F₃N₄O₆ReS: C, 31.73; H, 1.88; N, 8.71. Found: C, 31.61; H, 2.02; N, 8.60.

[Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(HIm)(phen)]BAR₄ (2a). NaBAR₄ (0.126 g, 0.140 mmol) was added to a solution of [MoCl(η³-C₄H₇)(CO)₂(phen)] (0.060 g, 0.140 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL), and it was allowed to stir at room temperature for 15 min. The red solution was filtered from the white solid (NaCl) via a cannula, and HIm (0.010 g, 0.150 mmol) was added. After 1 h, the solution was concentrated under reduced pressure to a volume of 5 mL, and the addition of hexane caused precipitation of a red solid, which was washed with hexane (2 × 20 mL). Compound **2a** was obtained as a red microcrystalline solid. Yield: 0.146 g (79%). IR (CH₂Cl₂):

Inorganic Chemistry, Vol. 49, No. 20, 2010 9529

1955vs, 1873s (ν_{CO}). ^1H NMR (CD₂Cl₂): δ 9.85 [s, br, 1H, NH], 9.27 [m, 2H, H1 phen], 8.58 [m, 2H, H3 phen], 7.99 [s, 2H, H4 phen], 7.94 [m, 2H, H2 phen], 7.74 [m, 8H, H_o, BAR₄], 7.56 [m, 4H, H_p, BAR₄], 7.49 [s, 1H, HC HIm], 6.73 [s, 1H, HA HIm], 5.84 [s, 1H, HB HIm], 3.24 [s, 2H, H_{syn}], 1.78 [s, 2H, H_{anti}], 0.67 [s, 3H, CH₃]. ^{13}C NMR (CD₂Cl₂): δ 224.8 [CO], 162.2 [q ($^1J_{\text{CB}} = 49.8 \text{ Hz}$), C₁ BAR₄], 152.7, 144.8, 139.5, 130.9, 128.3, 126.1 [phen], 135.2 [C_o BAR₄], 129.3 [q ($^2J_{\text{CF}} = 31.5 \text{ Hz}$), C_m BAR₄], 124.9 [q ($^1J_{\text{CF}} = 272.5 \text{ Hz}$), C_{F3}, BAR₄], 144.8, 127.3, 121.7 [HIm], 117.8 [C_o BAR₄], 84.0 [C² η³-C₄H₇], 56.6 [C¹] and C³ η³-C₄H₇], 18.5 [CH₃ η³-C₄H₇]. Anal. Calcd for C₃₃H₃₁BF₃₄MoN₄O₂: C, 48.28; H, 2.37; N, 54.25. Found: C, 48.42; H, 2.01; N, 4.09.

[Mo(η³-C₃H₅)(CO)₂(HIm)(phen)]BAR₄ (2b). Compound **2b** was prepared as described above for compound **2a**, starting from [MoCl(η³-C₃H₅)(CO)₂(phen)] (0.060 g, 0.147 mmol), NaBAR₄ (0.130 g, 0.147 mmol), and HIm (0.010 g, 0.147 mmol). Compound **2b** was obtained as a garnet solid. Yield: 0.154 g (80%). IR (CH₂Cl₂): 1957vs, 1872s (ν_{CO}). ^1H NMR (CD₂Cl₂): δ 9.61 [s, br, 1H, NH], 9.24 [m, 2H, H1 phen], 8.59 [m, 2H, H3 phen], 8.01 [s, 2H, H4 phen], 7.93 [m, 2H, H2 phen], 7.74 [m, 8H, H_o, BAR₄], 7.56 [m, 4H, H_p, BAR₄], 7.63 [s, 1H, HC HIm], 6.74 [s, 1H, HA HIm], 5.80 [s, 1H, HB HIm], 3.47 [d ($J = 6.4 \text{ Hz}$), 2H, H_{syn}], 2.94 [m, 1H, H_c], 1.83 [d ($J = 9.5 \text{ Hz}$), 2H, H_{anti}]. Anal. Calcd for C₃₂H₂₉BF₃₄MoN₄O₂: C, 47.88; H, 2.24; N, 4.29. Found: C, 48.03; H, 2.41; N, 4.12.

[Re(bipy)(CO)₃(Im)] (3). To a solution of **1** (0.050 g, 0.078 mmol) in THF at –78 °C was added KN(SiMe₃)₂ (0.170 mL of a 0.5 M solution in toluene, 0.085 mmol), and the color of the solution changed immediately from yellow to light green. The mixture was allowed to reach room temperature, and the solvent was evaporated under vacuum. The residue was extracted with CH₂Cl₂ (30 mL), filtered via a cannula, and evaporated to dryness. The slow diffusion of hexane (20 mL) into a concentrated solution of compound **3** in THF (5–7 mL) at –20 °C afforded pale-green crystals, one of which was used for X-ray analysis. Yield: 0.031 g (80%). IR (THF): 2017vs, 1911s, 1904s (ν_{CO}). ^1H NMR (CD₂Cl₂): δ 9.15 [m, 2H, H1 bipy], 8.20 [m, 2H, H4 bipy], 8.14 [s, 2H, H2 bipy], 7.61 [m, 2H, H3 bipy], 6.72 [s, 1H, HC HIm], 6.64 [s, 1H, HA HIm], 6.35 [s, 1H, HB HIm]. ^{13}C NMR (CD₂Cl₂): δ 197.6 [C=O], 193.4 [CO], 155.6, 153.1, 139.8, 139.6, 127.7 [bipy], 125.7, 123.4, 123.3 [Im]. Anal. Calcd for C₁₆H₁₁N₄O₃Re: C, 38.94; H, 2.25; N, 11.35. Found: C, 38.71; H, 2.39; N, 10.96.

[Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(Im)(phen)] (4a). KN(SiMe₃)₂ (0.130 mL of a 0.5 M solution in toluene, 0.065 mmol) was added to a solution of **2a** (0.080 g, 0.060 mmol) in THF (20 mL), previously cooled to –78 °C. The reaction mixture was allowed to reach room temperature and then was evaporated to dryness. The dark-red residue was extracted with CH₂Cl₂ (30 mL), filtered via a cannula, and concentrated under reduced pressure to a volume of 5 mL. The addition of hexane (20 mL) caused precipitation of a dark-red solid that was washed with hexane (2 × 20 mL). Yield: 0.022 g (80%). IR (CH₂Cl₂): 1947vs, 1863s (ν_{CO}). ^1H NMR (CD₂Cl₂): δ 9.13 [m, 2H, H1 phen], 8.52 [m, 2H, H3 phen], 7.98 [s, 2H, H4 phen], 7.84 [m, 2H, H2 phen], 7.20 [s, 1H, HIm], 6.35 [s, 1H, HIm], 5.43 [s, 1H, HIm], 3.08 [s, 2H, H_{syn}], 1.65 [s, 2H, H_{anti}], 0.63 [s, 3H, CH₃]. ^{13}C NMR (CD₂Cl₂): δ 225.9 [CO], 152.5, 145.1, 138.9, 130.5, 128.0, 125.7 [phen], 137.7, 127.4, 124.0 [HIm], 83.0 [C² η³-C₄H₇], 55.3 [C¹] and C³ η³-C₄H₇], 18.3 [CH₃ η³-C₄H₇]. Anal. Calcd for C₂₁H₁₈MoN₄O₂: C, 55.52; H, 3.99; N, 12.33. Found: C, 55.61; H, 4.09; N, 12.01.

[Mo(η³-C₃H₅)(CO)₂(Im)(phen)] (4b). Compound **4** was prepared as described above for complex **3** starting from **2b** (0.080 g, 0.061 mmol) and KN(SiMe₃)₂ (0.130 mL of a 0.5 M solution in toluene, 0.065 mmol). Compound **4** was obtained as a dark-red microcrystalline solid. Yield: 0.021 g (78%). IR (CH₂Cl₂): 1946vs, 1863s (ν_{CO}). ^1H NMR (CD₂Cl₂): δ 9.15 [m, 2H, H1 phen], 8.57 [m, 2H, H3 phen], 8.06 [s, 2H, H4 phen], 7.84 [m, 2H, H2 phen], 6.54 [s, br, 2H, HIm], 6.22 [s, 1H, HIm], 3.29 [d ($J = 6.3 \text{ Hz}$), 2H, H_{syn}], 2.79 [m, 1H, H_c], 1.63 [d ($J = 9.4 \text{ Hz}$), 2H,

(21) *CrysAlispro CCD* and *CrysAlispro RED*; Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, Oxfordshire, U.K., 2009.

(22) Sheldrick, G. M. *SHELXTL*, An integrated system for solving, refining, and displaying crystal structures from diffraction data, version 5.1; Bruker AXS, Inc.: Madison, WI, 1998.

(23) (a) Nardelli, M. *Comput. Chem.* **1983**, *7*, 95. (b) Nardelli, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 659.

(24) Menéndez-Velázquez, A.; García-Granda, S. *Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 193.

H_{anti}). Anal. Calcd for $C_{20}H_{16}MoN_4O_2$: C, 54.56; H, 3.66; N, 12.72. Found: C, 54.91; H, 3.29; N, 12.50.

[(Re(bipy)(CO)₃)₂(μ -Im)]OTf (5). *Method A:* $KN(SiMe_3)_2$ (0.125 mL of a 0.5 M solution in toluene, 0.062 mmol) was added to a solution of HIm (0.004 g, 0.052 mmol) in THF (10 mL) cooled to -78°C . After 5 min at low temperature, the mixture was allowed to reach room temperature and was transferred into a solution of $[Re(OTf)(bipy)(CO)_3]$ (0.060 g, 0.104 mmol) in THF (15 mL) previously cooled to -78°C . The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and then was stirred for 1 h. The solvent was evaporated to dryness and the residue extracted with CH_2Cl_2 (30 mL) and filtered through Celite to afford an orange solution, which was concentrated under reduced pressure to a volume of 10 mL. The addition of hexane (20 mL) caused precipitation of an orange solid, which was washed with hexane (2×20 mL). The slow diffusion of hexane into a concentrated solution of compound **5** in CH_2Cl_2 (7–10 mL) at -20°C afforded orange crystals, one of which was used for the X-ray structure determination. Yield: 0.042 g (79%). Anal. Calcd for $C_{30}H_{19}F_3N_4O_8ReS$: C, 40.82; H, 2.17; N, 9.52. Found: C, 40.58; H, 2.29; N, 9.43. *Method B:* To a solution of **1** (0.050 g, 0.078 mmol) in THF at -78°C was added $KN(SiMe_3)_2$ (0.170 mL of a 0.5 M solution in toluene, 0.085 mmol). The mixture was allowed to reach room temperature and then was transferred via a cannula into a solution of $[Re(OTf)(bipy)(CO)_3]$ (0.045 g, 0.078 mmol) in THF (20 mL). The reaction mixture was stirred for 1 h and then was evaporated to dryness. The residue was extracted with CH_2Cl_2 (20 mL), filtered through Celite, and concentrated under vacuum to a volume of 10 mL. The addition of hexane (20 mL) caused precipitation of an orange solid, which was washed with hexane (2×20 mL). Yield: 0.035 g (52%). IR (CH_2Cl_2): 2024vs, 1918s (ν_{CO}). 1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8.88 [m, 4H, H_1 , bipy], 8.50 [m, 4H, H_4 bipy], 8.25 [m, 4H, H_2 bipy], 7.58 [m, 4H, H_3 bipy], 6.30 [s, 2H, H_A and H_B HIm], 5.84 [s, 1H, H_C HIm]. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 197.2 [4CO], 192.7 [2CO], 156.0, 153.4, 144.5, 141.1, 128.2 [bipy], 139.4, 127.8 [HIm]. Anal. Calcd for $C_{30}H_{19}F_3N_4O_8ReS$: C, 40.82; H, 2.17; N, 9.52. Found: C, 40.61; H, 2.35; N, 9.35.

[(Mo(η^3 -C₃H₅)(CO)₂(phen))₂(μ -Im)]OTf (6). *Method A:* Compound **6** was prepared following method A as described above for compound **5**, starting from $[Mo(OTf)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(CO)_2(\text{phen})]$ (0.090 g, 0.170 mmol), HIm (0.006 g, 0.088 mmol), and $KN(SiMe_3)_2$ (0.200 mL of a 0.5 M solution in toluene, 0.100 mmol). The slow diffusion of hexane into a concentrated solution of **6** in CH_2Cl_2 at -20°C afforded red crystals. Yield: 0.061 g (70%). Anal. Calcd for $C_{40}H_{33}F_3Mo_2N_4O_8S$: C, 48.50; H, 3.38; N, 8.48. Found: C, 48.22; H, 3.45; N, 8.16. *Method B:* Compound **6** was prepared following method B as described above for compound **5**, starting from **2a** (0.050 g, 0.038 mmol), $KN(SiMe_3)_2$ (0.080 mL of a 0.5 M solution in toluene, 0.040 mmol), and $[Mo(OTf)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(CO)_2(\text{phen})]$ (0.020 g, 0.038 mmol). Compound **6** was obtained as a red microcrystalline solid. Yield: 0.020 g (53%). IR (CH_2Cl_2): 1949vs, 1865s (ν_{CO}). 1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8.90 [m, 4H, H_1 phen], 8.64 [m, 4H, H_3 phen], 8.10 [s, 4H, H_4 phen], 7.86 [m, 4H, H_2 phen], 5.93 [s, 1H, H_C HIm], 5.54 [s, 2H, H_A and H_B HIm], 2.98 [s, 4H, H_{syn}], 1.48 [s, 4H, H_{anti}], 0.56 [s, 6H, CH_3]. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 225.6 [CO], 151.9, 144.4, 138.4, 130.3, 127.7, 125.6 [phen], 145.2, 126.8 [HIm], 83.0 [C^2 η^3 -C₃H₅], 55.3 [C^1 and C^3 η^3 -C₃H₅], 18.3 [CH_3 η^3 -C₃H₅]. Anal. Calcd for $C_{40}H_{33}F_3Mo_2N_4O_8S$: C, 48.50; H, 3.38; N, 8.48. Found: C, 48.91; H, 3.67; N, 8.74.

[(Mo(η^3 -C₃H₅)(CO)₂(phen))(μ -Im)]{Re(phen)(CO)₃OTf (7). *Method A:* $KN(SiMe_3)_2$ (0.130 mL of a 0.5 M solution in toluene, 0.065 mmol) was added to a cooled (to -78°C) solution of **2b** (0.080 g, 0.061 mmol) in THF (20 mL). The reaction mixture was allowed to stir at low temperature for 5 min, and then it was transferred via a cannula into a solution of $[Re(OTf)(CO)_3(\text{phen})]$ (0.037 g, 0.061 mmol) in THF (15 mL). After 1 h of stirring at room temperature, the solvent was evaporated under

vacuum, and the brown residue was extracted with CH_2Cl_2 (30 mL) and filtered via a cannula. The resulting solution was concentrated under reduced pressure to a volume of 10 mL, and the addition of hexane (20 mL) caused precipitation of a red solid, which was washed with hexane (2×20 mL) and diethyl ether (2×20 mL). The slow diffusion of hexane into a concentrated solution of compound **7** in CH_2Cl_2 at -20°C afforded poor-quality crystals. Yield: 0.051 g (80%). Anal. Calcd for $C_{36}H_{24}F_3MoN_6O_8ReS$: C, 41.58; H, 2.33; N, 8.08. Found: C, 41.26; H, 2.66; N, 8.29. *Method B:* Compound **7** was prepared following the procedure described as method A starting from $[Re(CO)_3(\text{HIm})(\text{phen})]OTf$ (0.050 g, 0.075 mmol), $KN(SiMe_3)_2$ (0.150 mL of a 0.5 M solution in toluene, 0.075 mmol), and $[Mo(OTf)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(CO)_2(\text{phen})]$ (0.039 g, 0.075 mmol). Yield: 0.59 g (76%). IR (CH_2Cl_2): 2026vs, 1948 m, 1919s, 1864 m (ν_{CO}). 1H NMR (CD_2Cl_2): δ 9.14, 8.87, 8.78, 8.70 [m, 2H each, phen], 8.19, 8.18 [s, 2H each, phen], 7.95, 7.83 [m, 2H each, phen], 5.97, 5.86, 5.71 [s, 1H each, HIm], 3.22 [d ($J = 6.4$ Hz), 2H, H_{syn}], 2.75 [m, 1H, H_A], 1.54 [d ($J = 9.5$ Hz), 2H, H_{anti}]. ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 225.4 [2CO, Mo–CO], 196.5 [2CO, Re–CO], 192.3 [CO, Re–CO], 152.8, 152.3, 144.3, 144.1, 139.1, 139.0, 130.9, 130.1, 128.1, 127.8, 126.5, 125.5 [2phen], 146.4, 127.7, 127.3 [HIm], 73.5 [C^2 η^3 -C₃H₅], 57.5 [C^1 and C^3 η^3 -C₃H₅]. Anal. Calcd for $C_{36}H_{24}F_3MoN_6O_8ReS$: C, 41.58; H, 2.33; N, 8.08. Found: C, 41.63; H, 2.61; N, 7.95.

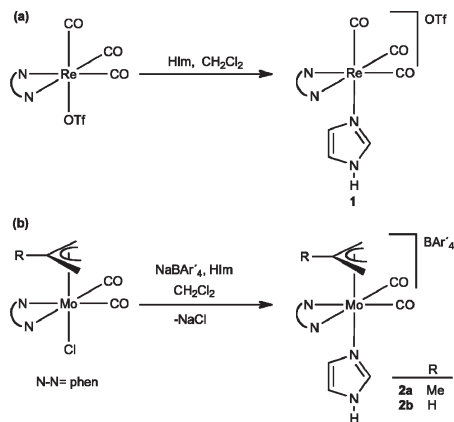
[(Mo(η^3 -C₃H₅)(CO)₂(phen)(μ -Im))₂(SnPh₃)]BAR₄ (8). To a solution of **2a** (0.080 g, 0.060 mmol) in THF (20 mL) at -78°C was added $KN(SiMe_3)_2$ (0.120 mL of a 0.5 M solution in toluene, 0.060 mmol), and the mixture was stirred at low temperature for 5 min. A solution of $SnClPh_3$ (0.012 g, 0.030 mmol) in THF (10 mL) was then transferred over the solution described above, and the reaction mixture was allowed to reach room temperature. After 15 min, the solvent was evaporated under vacuum, and the purple residue was extracted with CH_2Cl_2 (30 mL) and filtered via a cannula. The resulting solution was concentrated under reduced pressure to a volume of 10 mL, and the addition of hexane (20 mL) caused precipitation of a solid, which was washed with hexane (2×20 mL). The slow diffusion of hexane into a concentrated solution of compound **8** in CH_2Cl_2 at -20°C afforded purple crystals. Yield: 0.025 g (83%). IR (CH_2Cl_2): 1947vs, 1867 m (ν_{CO}). 1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8.97 [m, 4H, H_1 phen], 8.41 [m, 4H, H_3 phen], 7.89 [s, 4H, H_4 phen], 7.73 [m, 12H, H_2 phen and H_6 BAR₄], 7.59 [m, 4H, H_7 BAR₄], 7.13 [m, 15H, Ph], 6.20 [s, 2H, H_C HIm], 5.96, 5.58 [s, 2H each, H_A and H_B HIm], 3.04 [s, 4H, H_{syn}], 1.60 [s, 4H, H_{anti}], 0.58 [s, 6H, CH_3]. Anal. Calcd for $C_{92}H_{63}BF_{24}Mo_2N_4O_4Sn$: C, 52.08; H, 2.99; N, 5.28. Found: C, 52.21; H, 3.12; N, 5.01.

Results and Discussion

The addition of a slight excess of HIm to a solution of $[Re(OTf)(bipy)(CO)_3]$ (bipy = 2,2'-bipyridine)¹⁵ in CH_2Cl_2 led, in 8 h at room temperature, to the formation of complex **1**, by a simple substitution of the labile triflate ligand by the imidazole (see Scheme 2a).

Compound **1** was obtained as a single product of the reaction in 96% yield and was fully characterized in solution by IR and NMR and in the solid state by X-ray diffraction. The IR ν_{CO} bands of **1**, indicative of a *fac*- $[Re(CO)_3]$ geometry, occur at wavenumber values that are almost identical to those of the triflate precursor, despite the fact that the reaction transforms a neutral complex into a cationic one, reflecting the large σ -donor ability of the HIm ligand. The incorporation of the HIm moiety into the complex is evidenced by the observation in the 1H NMR spectrum of three signals at 7.12, 6.94, and 6.71 ppm, assigned to the three C–H groups of the azole ring, and a characteristically broad singlet at 11.85 ppm, attributable to the N–H group.

Article

Scheme 2. Synthesis of Cationic Imidazole Complexes **1**, **2a**, and **2b**

The ^{13}C NMR spectrum shows three signals at 137.9, 128.8, and 119.1 ppm for the HIm ligand.²⁵

In a similar way, complexes **2a** and **2b** were prepared by substitution of the chloride ligand by HIm in the presence of the salt NaBAR'_4 [$\text{Ar}' = 3,5\text{-bis(trifluoromethyl)phenyl}$; see Scheme 2b].²⁶ The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the new compounds **2a** and **2b** agree with the proposed formulation, showing the existence of a mirror plane in the complex and the incorporation of one HIm ligand per metal center. The observation of three imidazole C–H signals for the rhenium and molybdenum complexes indicates that no fast dissociation–recoordination of imidazole is taking place. Such a fast dissociation would allow the concomitant exchange of the positions of hydrogen and metal (prototropy and metallotropy), giving rise to the observation of only two CH ring signals in the NMR spectra.²⁷

The slow diffusion of hexane into a concentrated solution of **1** in CH_2Cl_2 at -20°C afforded yellow crystals, one of which was used for the X-ray structure determination (Figure 1a).²⁸ The solid-state structure is in agreement with the one deduced

from the solution spectroscopic data (see above) and similar to the phen analogue previously reported.²⁹

The addition of an equimolar amount of the strong base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ to a solution of the imidazole compounds **1**, **2a**, and **2b** in THF at low temperature caused deprotonation of the N–H group, to afford the terminal imidazolates complexes **3**, **4a**, and **4b**, respectively. The transformation was evidenced by a noticeable shift to lower wavenumbers of the ν_{CO} bands in their IR spectra (from 2032 and 1926 cm^{-1} to 2017 and 1911 cm^{-1} for **1** and from 1955 and 1873 cm^{-1} to 1946 and 1863 cm^{-1} for **2a**), consistent with the formation of neutral products. The most characteristic feature of the ^1H NMR spectra of the new compounds is the absence of the signal of the N–H group, while a pattern similar to that found for the cationic precursors is encountered for the remaining signals. The solid-state structure of the complex **3** was determined by single-crystal X-ray diffraction, and the results are shown in Figure 1b.³⁰ The rhenium atom is in an approximately octahedral coordination geometry, and the three carbonyl ligands are in a *facial* disposition. The imidazolate ligand is $\kappa\text{-N}$ -coordinated and features a noncoordinated nitrogen atom (N3).

The metallic fragments present in **1** and **3** differ only in one hydrogen atom, the one at the N3 nitrogen atom in **1**.³¹ The most significant structural consequence of this difference is the shortening of the Re1-N1 distance as a result of deprotonation of the imidazole ligand [from 2.193(3) Å in **1** to 2.157(3) Å in **3**], reflecting the stronger σ -donor character of imidazolates compared with the imidazole ligand. The C2–N3–C5 angle is slightly more acute in **3** than in **1** [103.0(3) $^\circ$ vs 106.3(4) $^\circ$], and the N1–C2–N3 angle is broader in **3** [114.9(3) $^\circ$ than in **1** [108.4(4) $^\circ$]. These differences can be explained considering that the nonbonding electron pair at N3 in compound **3** is sterically more demanding than the one at the N–H bond in **1** (Table 1).

Admittedly, these differences in distances and angles are small. The topological analysis of the experimental electron density, as obtained from Fourier maps in the X-ray diffraction experiment, can be used as an assessment of bonding beyond the metrical parameters: the bonding properties of the molecular structure are characterized in terms of the charge density at (3, –1) or bond critical points, ρ_b .^{24,32} In **1** and **3**, all bonds to the rhenium atom have a relatively low value of ρ_b , ranging from 0.3 to 0.6 e Å^{-3} , diagnostic of the metal–ligand bonds between closed-shell fragments. The values of ρ_b at the Re1-N1 bonds are 0.361 and 0.475 e Å^{-3} in **1** and **3**, respectively, indicating that imidazolates is a stronger σ donor than the imidazole ligand.³³

The electron pairs, either bonding or nonbonding, can be located using the topology of the Laplacian of the charge

(25) (a) Manganese imidazole complexes closely related to **1** have been studied by Carlos et al.: Aguiar, I. de; Inglez, S. D.; Lima, F. C. A.; Daniel, J. F. S.; McGarvey, B. R.; Tedesco, A. C.; Carlos, R. M.; et al. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11519. (b) Rhenium tricarbonylimidazole complexes have been synthesized by Herrick, Ziegler, and co-workers: Franklin, B. R.; Herrick, R. S.; Ziegler, C. J.; Cetin, A.; Barone, N.; Condon, L. R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5902. (c) The behavior of $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{His})]^+$ species was studied by Crane, Vlcek, Gray, and co-workers: Blanco-Rodríguez, A. M.; Busby, M.; Gradinaru, C.; Crane, B. R.; Di Bilio, A. J.; Matousek, P.; Towrie, M.; Leigh, B. S.; Richards, J. H.; Vlcek, A., Jr.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4365.

(26) The use of $\eta^5\text{-allyl}$ or $\eta^5\text{-methylal}$ does not imply a substantial difference in the chemical behavior of the compounds, although in some cases, it may be crucial for crystallization. The choice of the allyl or methylal ligand has been done trying to obtain better crystallinity.

(27) Fedorov, L. A.; Kravtsov, D. N.; Peregodov, A. S. *Russ. Chem. Rev.* **1981**, *50*, 682.

(28) Selected crystallographic data for **1**: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{ReS}$, $M = 643.57$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 11.8608(1)$ Å, $b = 6.8182(1)$ Å, $c = 25.4623(3)$ Å, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 102.233(1)^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $2\theta(2)^\circ$, $V = 2012.36(4)$ Å³, $Z = 4$, 9474 reflections measured, 3834 independent ($R_{\text{int}} = 0.0331$), $R1 = 0.0345$, $wR2 = 0.0646$ (all data).

(29) Connick, W. B.; Di Bilio, A. J.; Hill, M. G.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 169.

(30) Selected crystallographic data for **3**: $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_6\text{Re}$, $M = 493.49$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 7.7800$ Å, $b = 7.9400$ Å, $c = 12.6460$ Å, $\alpha = 91.411^\circ$, $\beta = 100.554^\circ$, $\gamma = 91.310^\circ$, $2\theta(2)^\circ$, $V = 767.4$ Å³, $Z = 2$, 12228 reflections measured, 4938 independent ($R_{\text{int}} = 0.0409$), $R1 = 0.0405$, $wR2 = 0.0614$ (all data).

(31) Hu, C.; Sulok, C. D.; Paulat, F.; Lehnert, N.; Twigg, A. I.; Hendrich, M. P.; Schulz, C. E.; Scheidt, W. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3737.

(32) (a) Bader, R. F. W. In *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1990. (b) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.

(33) All other bonds are characterized by values of the electron density at the bond critical point from 1.5 to 2.7 e Å^{-3} , indicating a shared interaction consistent with covalent bonds. The ρ_b values in both azole rings (in the range 1.6–1.9 e Å^{-3}) indicate a bond character intermediate between single and double, consistent with the bonds of highly delocalized, aromatic rings.

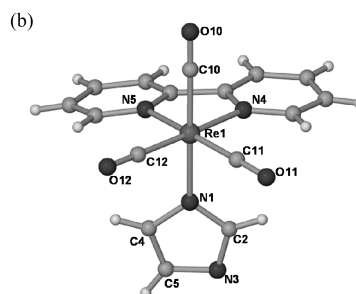
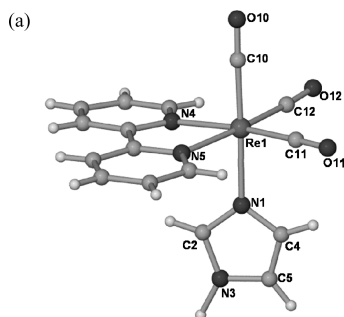


Figure 1. (a) Molecular structure of the cation of compound 1. (b) Molecular structure of complex 3.

Table 1. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) for Compounds 1 and 3

	bond distances (Å)		bond angles (deg)	
	1	3	1	3
Re1–N1	2.193(3)	2.157(3)	N1–C2–N3	108.3(4)
N1–C2	1.374(6)	1.355(5)	C2–N3–C5	106.4(5)
C2–N3	1.366(7)	1.330(5)	N3–C5–C4	108.2(4)
N3–C5	1.357(7)	1.384(5)	C5–C4–N1	110.7(4)
C4–C5	1.330(6)	1.360(6)	C4–N1–C2	106.4(4)
C4–N1	1.322(6)	1.383(5)		

distribution: the maxima correspond in number, location, and size to the localized pairs of electrons of a Lewis description.³⁴ In complex 3, the imidazole uncoordinated N3 nitrogen atom exhibits two large nonbonded electron pairs, in the plane of the nuclei ($\nabla^2\rho = -10.1 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$) and perpendicular to that plane ($\nabla^2\rho = -10.3 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$), corresponding to the two nonbonding electron pairs. In contrast, in the imidazole complex of compound 1, the N3 nitrogen atom shows a maximum perpendicular to the ring plane ($\nabla^2\rho = -10.2 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$) and, in the plane, a less intense one ($\nabla^2\rho = -5.1 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$), indicating nonbonded (the lone pair) and bonded (the N–H bond) charge concentrations, respectively.

With the monomeric imidazolate complexes 3, 4a, and 4b in hand, we aimed at the preparation of homo- and hetero-bimetallic complexes. The addition of compound 3 to a solution of $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{bipy})(\text{CO})_3]$ afforded, in about 1 h at room temperature, the homobimetallic compound 5. The homobimetallic molybdenum compound 6 was prepared in a similar way (see Scheme 3a). Complexes 5 and 6 can be prepared in an alternative, straightforward manner by the reaction of the triflate complexes with in situ generated potassium imidazolate in a 2:1 stoichiometry (see Scheme 3b).

The binuclear complexes 5 and 6 are symmetric, as evidenced by their spectroscopic data in solution. Hence, ^1H NMR spectra show only four sets of signals for the bipy (5) or phen (6) ligands. The signals corresponding to the $\mu\text{-}\kappa\text{-N}:\kappa\text{-N}'$ -imidazolate ligands are two singlets, one for the NC(H)N group, and one for the two equivalent C–H groups. For compound 6, the spectrum shows also the typical set of

Scheme 3. Synthesis of the Homobimetallic Compounds 5 and 6

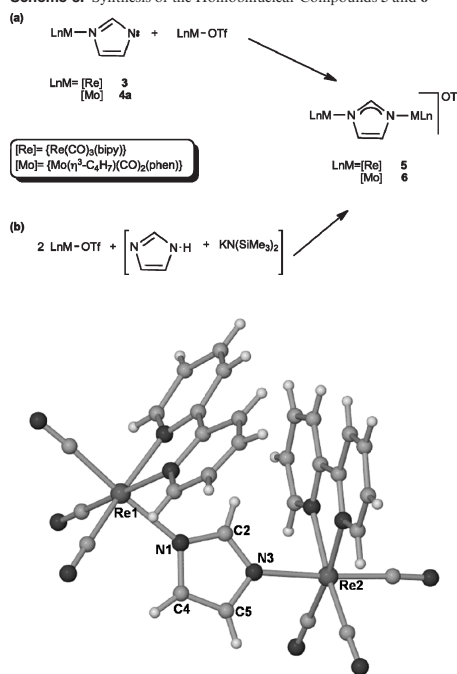


Figure 2. Molecular structure of the cation present in 5. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Re1–N1 2.174(7), Re2–N3 2.165(8), N1–C2 1.32(1), C2–N3 1.34(1), N3–C5 1.37(2), C5–C5 134(2), C4–N1 1.37(2); N1–C2–N3 115.4(9), C2–N3–C5 102.1(8), C4–N1–C2 103.8(9).

signals of a η^3 -methallyl group in a complex with a mirror plane (equivalent CH_2 termini), integrating as two methallyl groups for each Im unit. The ^{13}C NMR spectra are also consistent with the formation of symmetric binuclear compounds. The slow diffusion of hexane into a concentrated solution of compound 5 in CH_2Cl_2 at -20°C afforded yellow

(34) (a) Bader, R. F. W.; Gillespie, R. J.; McDougall, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7329. (b) Bader, P. J. In *The Lagrangian Approach to Chemistry*, in *Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*; Matta, C. F., Boyd, R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007; pp 37–59.

Scheme 4. Synthesis of the Trimetallic Compound 8

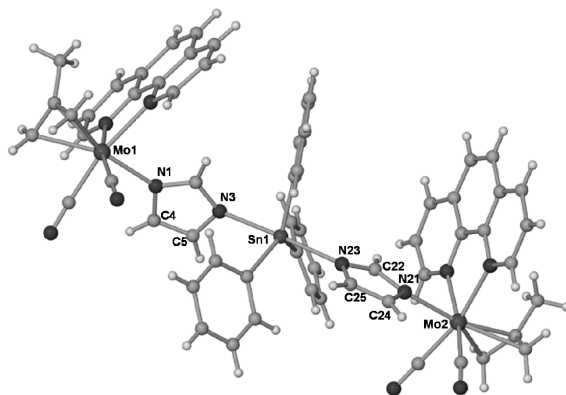
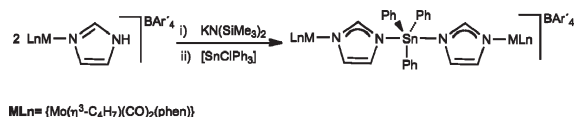


Figure 3. Molecular structure of the cation of compound 8. Selected bond distances (Å) and angles (deg): Mo1–N1 2.224(4), Mo2–N21 2.214(4), Sn1–N3 2.299(4), Sn1–N23 2.296(4), N3–Sn1–N23 177.3(1), N1–C2–N3 113.1(4), N23–C22–N21 113.4(5).

crystals, one of which was used for the X-ray structure determination.³⁵ Compound **5** is a (triflate) salt with a dirhenium cation, shown in Figure 2. The two virtually identical $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}$ fragments are linked by a μ - κ - N : κ - N' -imidazolate group. The Re–N(imidazolate) bond distances [Re1–N1 2.174(7) Å and Re2–N3 2.165(8) Å] are intermediate between that of the terminal imidazolate **3** [2.157(3) Å] and the one found in the imidazole complex **1** [2.193(3) Å], reflecting that the anionic character of the bridging ligand is, in compound **5**, shared by two $\{\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\}$ fragments, and therefore each one undergoes less electron donation than the one in the terminal imidazolate complex **3**. The bond distances and angles of the five-membered ring are also intermediate between those in the imidazole (as in **1**) and those in the terminal imidazolate (as in **3**).

For compound **5**, the Laplacian of the electron density at the N1 and N3 nitrogen atoms exhibit two pairs of maxima: one perpendicular to the plane ($\nabla^2\rho = -10.0 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$ in N1 and $\nabla^2\rho = -10.1 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$ in N3) and one in the plane ($\nabla^2\rho = 5.7 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$ in N1 and $\nabla^2\rho = 5.5 \text{ e } \text{\AA}^{-5}$ in N3). These values are characteristic of nonbonded and closed-shell-bonded (metal–ligand bond) charge concentrations, respectively.

Using a route like the one depicted in Scheme 3a, heterobinuclear imidazolate-bridged complexes can be prepared (while homobinuclear complexes could be prepared via the route shown in Scheme 3b without isolation of mononuclear complexes, route 3a allows the preparation of heterobinuclear

complexes). Thus, the reaction of compound $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Im})\text{-(phen)}]$, the phen analogues of **3**, with an equimolar amount of $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})]$ led to the formation of **7**. Compound **7** could also be prepared by the inverse route, i.e., the reaction of the molybdenum imidazolate complex **4b** and $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{phen})(\text{CO})_3]$. The IR spectrum of **7** shows, in the CO region, the bands corresponding to the *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ and *cis*- $\{\text{Mo}(\text{CO})_2\}$ fragments. The ^1H and ^{13}C NMR spectra are in concordance with the proposed formulation and show the signals of two different phen ligands (each C_5 -symmetric), three different sets of signals for the three C–H groups of the imidazolate bridge, and the signals of a symmetric, static (not undergoing $\eta^3\text{-}\eta^1$ interconversions), η^3 -allyl. The slow diffusion of hexane into a concentrated solution of **7** in CH_2Cl_2 afforded poor-quality crystals (see the Supporting Information). The results of the X-ray structure determination are hence of low quality, but the connectivity in the heterobimetallic cation present in **7**, as derived from a topological analysis of the experimental electron density, is unambiguous and in agreement with the structure deduced from the spectroscopic data in solution.

The synthesis of polynuclear compounds using a terminal imidazolato complex as a ligand toward a second metal center is not limited to transition metals. Thus, the imidazole compound **2a** was deprotonated in situ in THF, and the resulting solution was treated with a hemimolar amount of SnClPh_3 , affording the trinuclear complex **8** (Scheme 4). When the reaction was carried out in a 1:1 stoichiometry, a mixture of **8** and unreacted SnClPh_3 was obtained instead of the expected Mo–Sn binuclear product, reflecting the tendency of the Lewis acidic tin center to achieve pentacoordination. A similar formation of 2:1 products in the reaction of tin compounds

(35) Selected crystallographic data for **5**: $\text{C}_{30}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_9\text{Re}_2\text{S}$, $M = 1068.97$, orthorhombic, $PC21n$, $a = 18.978 \text{ Å}$, $b = 10.373 \text{ Å}$, $c = 16.684 \text{ Å}$, $\alpha = 90.0^\circ$, $\beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 90.0^\circ$, $293(2) \text{ K}$, $V = 3284.4 \text{ Å}^3$, $Z = 4$, 23 194 reflections measured, 9828 independent ($R_{\text{int}} = 0.0396$), $R1 = 0.0534$, $wR2 = 0.0660$ (all data).

and simple (metal-free) imidazoles has been observed previously, and it was attributed to the formation of hydrogen bonds between the imidazole N–H (a parent imidazole was used) and halide ligands.³⁶

Compound **8** was fully characterized, including an X-ray structure determination (see Figure 3).³⁷ The cationic complex consists of two {Mo(η^3 -methallyl)(CO)₂(Im)(phen)} fragments linked by a {SnPh₃} unit. The Mo–N(imidazolate) distances [2.224(4) Å and 2.214(4) Å] are intermediate between the Mo–N(amine) [2.303(3) Å] and Mo–N(amide) [2.105(4) Å] bond distances found for the corresponding complexes of the analogous {Mo(η^3 -methallyl)(bipy)(CO)₂} fragment.³⁸ The tin atom is pentacoordinated with a fairly regular trigonal-bipyramidal configuration, with the three phenyl groups occupying the equatorial positions and an angle N3–Sn1–N23 = 177.3(2)°. The Sn–N(imidazolate) distances are almost identical [2.299(4) Å and 2.296(4) Å] and slightly shorter than the mean value (2.347 Å) found for the Sn–N bond distance for other tin(IV) imidazole adducts (without taking into account their coordination numbers and chemical nature).³⁹ The bond distances and angles within the imidazolate rings are very similar to each other and to those found in the structure of **5** (see above), showing the slight opening on the N–C–N angle as a consequence of the bridging coordination mode of these ligands. The spectro-

scopic data in solution are in agreement with the structure found in the solid state. The IR spectrum shows the expected ν_{CO} pattern for a *cis*-{Mo^{II}(CO)₂} fragment, and the ¹H NMR spectrum shows the signals corresponding to two equivalent {Mo(η^3 -methallyl)(CO)₂(Im)(phen)} fragments per bridging {SnPh₃} group.

Conclusions

In summary, we have synthesized the first organometallic complexes with terminal imidazolato ligands by deprotonation of stable, easily prepared, cationic imidazole complexes. Topological analysis of the experimental electron density and its Laplacian were used to provide information about the differences in the electron density between the imidazolato complexes and their imidazole precursors. The imidazolato complexes serve as metalloligands in the rational synthesis of homo- and heteronuclear compounds.

Acknowledgment. We thank the Ministerio de Educación y Ciencia (Ramón y Cajal contract to L.R. and Grant CTQ2006-07036/BQU) and the Principado de Asturias (FICYT, Grant IB08-104) for financial support.

Supporting Information Available: X-ray crystallographic data for compounds **1**, **3**, **5**, and **8** in CIF format, molecular structures and crystallographic data for compounds **1**, **3**, **5**, **7**, and **8**, and IR and NMR spectra of compounds **1**, **2a**, **3**, and **5–8**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. The atomic coordinates for these structures have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre. The coordinates (CCDC 735954, 735955, 735956, and 735957 for compounds **1**, **3**, **5**, and **8**, respectively) can be obtained, upon request, from the Director, Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K.

(36) (a) Pettinari, C.; Marchetti, F.; Pellei, M.; Cingolani, A.; Barba, L.; Cassetta, A. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *515*, 119. (b) Pettinari, C.; Pellei, M.; Miliani, M.; Cingolani, A.; Cassetta, A.; Barba, L.; Pifferi, A.; Rivarola, E. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *553*, 345.

(37) Selected crystallographic data for **8**: C₃₂H₆₃BF₂₄Mo₂N₆O₄Sn, *M* = 2140.88, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 13.685(5) Å, *b* = 19.135(5) Å, *c* = 35.816(5) Å, α = 90.0°, β = 108.895(5)°, γ = 90.0°, 293(2) K, *V* = 8915(4) Å³, *Z* = 4, 16 798 reflections measured, 16 259 independent, *R*1 = 0.0807, *wR*2 = 0.1675 (all data).

(38) Morales, D.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D.; Mosquera, M. E. G.; García-Granda, S. *Chem.—Eur. J.* **2003**, *9*, 4132.

(39) See ref³⁶ and references cited therein.